50376
1986
127

50376
1986
127

N° d'ordre : 683

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude CARRU

ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE A LARGE BANDE DE FREQUENCES DANS LES ZEOLITHES SYNTHETIQUES DE TYPE A, X, Y, M, ZSM5

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Soutenue le 3 Juin 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	M.	E.	CONSTANT	Président
		J.B.	UYTTERHOEVEN	Rapporteur
	Me	D.	DELAFOSSE	Rapporteur
	M.	A.	CHAPOTON	Rapporteur
		J.M.	WACRENIER	Rapporteur
		J.P.	BEAUFILS	Examinateur
		J.	VEDRINE	Examinateur
		A.	LEBRUN	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail de recherches exposé dans ce mémoire a été commencé au Laboratoire de Spectrométrie des Solides de l'Université de Lille 1 dirigé alors par Monsieur le Professeur A. LEBRUN. Actuellement à la retraite, il consacre une bonne partie de son temps pour "le plaisir" de faire de la recherche. Aussi, je suis très sensible à sa participation dans le jury de thèse en tant que membre invité.

Mon travail s'est terminé dans le cadre de l'équipe "Nouveaux Matériaux" du Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs grâce à Monsieur le Professeur E. CONSTANT qui m'y a accueilli. Je lui en suis très reconnaissant. Sa présence dans le jury en tant que président me touche beaucoup.

Pour mener à bien mes travaux, j'ai été amené à être en contact avec plusieurs laboratoires de recherches à l'étranger. En particulier, j'ai eu des discussions très fructueuses à Louvain avec R.A. SCHOONHEYDT et d'autres spécialistes des zéolithes de l'équipe dirigée par Monsieur le Professeur J.B. UYTTERHOEVEN. Celui-ci me fait l'honneur d'être l'un des rapporteurs de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Le travail que j'ai réalisé n'aurait pu être mené à bien sans l'aide efficace de Madame D. DELAFOSSE et de plusieurs membres (Mmes BRIEND et KERMAREC notamment) de l'équipe qu'elle dirige au sein du laboratoire de Chimie des Solides de Paris VI. Ceci s'est traduit par la réalisation de nombreux échantillons de zéolithes modifiées ainsi que par leur caractérisation dans ce laboratoire. Dans le jury, la participation de Madame D. DELAFOSSE en tant que rapporteur est pour moi l'aboutissement d'une collaboration réussie.

Depuis douze ans que je suis entré au laboratoire, Messieurs les professeurs A. CHAPOTON et J.M. WACRENIER ont non seulement guidé mon travail, mais ils m'ont aussi beaucoup appris dans le domaine de la physique tant sur le plan théorique qu'expérimental. Pendant l'élaboration de ce mémoire, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude. Je leur suis gré de leur participation dans mon jury en tant que rapporteurs en commun.

Monsieur J.P. BEAUFILS, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble est spécialiste dans le domaine de la neutronique. A cet égard, je l'ai rencontré plusieurs fois à l'I.L.L. Il a bien voulu accepter d'être examinateur : c'est pour moi une grande satisfaction qu'il figure dans le jury.

L'institut de Recherches du CNRS à Villeurbannne est reconnu pour la qualité des travaux qui y sont effectués en catalyse. L'un de ses Directeurs de recherches, J. VEDRINE, spécialiste dans l'étude des zéolithes, a donné son accord pour être examinateur. Je lui en suis particulièrement reconnaissant.

Le jury de thèse ainsi constitué, composé pour moitié de physiciens et de chimistes, reflète l'orientation physico-chimiste que j'ai donnée à ce mémoire.

.../...

Il m'est agréable de remercier plusieurs amis et collègues du laboratoire. Tout d'abord, P. TABOURIER avec qui j'ai travaillé pendant plusieurs années. Sa disponibilité et sa patience m'ont souvent été d'un précieux secours. La clarté et la minutie avec laquelle il a en particulier exposé ses résultats théoriques m'ont beaucoup aidé au niveau des interprétations de mes résultats expérimentaux. C. DRUON a travaillé aussi sur le même sujet quelques années. Il m'a toujours fait bénéficier de ses aptitudes à résoudre les problèmes techniques qui se posent dans les mesures diélectriques. L. GENGEMBRE a travaillé longtemps au laboratoire sur les corps poreux ; nous avons travaillé très amicalement ensemble sur les zéolithes. Son départ du laboratoire a été regretté d'autant plus que son travail ne s'est pas concrétisé par une thèse.
Je citerais aussi D. BENADDA dont j'ai dirigé, en partie, le travail dans le cadre de ma thèse. Enfin, tous les autres membres des équipes de "Spectrométrie des Solides" et de "Nouveaux Matériaux" et plus particulièrement Messieurs A. RISBOURG et J. FONTAINE.

Pendant la réalisation de ce travail, j'ai du souvent faire appel au personnel technique. L'aide de Messieurs JENNEQUIN, MICHON, ANDRIES et DEHORTER a toujours été efficace et je leur en remercie.

La dactylographie du manuscrit a été réalisée grâce à Mesdames BILLIET, CASTEGNIER, CHARVET, LEMESRE et VANBREMEERSCH. Je les remercie toutes d'avoir réussi à taper chacune une partie de cette thèse dans un temps très court.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur G. SALMER, récemment nommé Directeur du C.H.S, grâce à qui ce mémoire à été prêt dans les délais requis.

SOMMAIRE

N° page

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES ZÉOLITHES ET LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE 4

1.1 - LES ZEOLITHES ETUDIEES 5

1.1.1. Généralités 5
1.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des zéolithes étudiées 6
1.1.3. Structure des zéolithes A 7
1.1.4. Structure des zéolithes faujasites 9
1.1.5. Structure des zéolithes mordénites 11
1.1.6. Structure des zéolithes ZSM5 12
1.1.7. Modification des zéolithes de base 13

1.2. - LA RELAXATION DIELECTRIQUE 15
1.2.1. Généralités 15
1.2.2. Descriptions empiriques de la permittivité complexe 16

1.3.- ETUDES DIELECTRIQUES ANTERIEURES SUR LES ZEOLITHES 19
1.3.1. Principaux résultats 19
1.3.2. Interprétations 20

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES - ANALYSE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE DE 1 Hz À 5 GHz 22

2.1.- TECHNIQUES EXPERIMENTALES 23
2.1.1. Choix de la méthode de mesure 23
2.1.2. Appareils et cellules de mesures 23
2.1.3. Choix des échantillons 25
2.1.4. Préparation des échantillons 26

2.2.-ANALYSE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DANS LA BANDE 1 Hz - 5 GHz 28
2.2.1. Présentation d'un spectre 28
2.2.2. Attribution des domaines d'absorption 28
2.2.3. Influence de l'enrobant sur le domaine 2 33
2.2.4. Reproductibilité 34

.../...

N° page

2.3.- INFORMATIONS APPORTEES PAR LES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU DOMAINE 2 36
2.3.1. Généralités 36
2.3.2. Détection d'hétérogénéités 40

CHAPITRE 3 : INTERPRÉTATION DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LES ZÉOLITHES AUX FRÉQUENCES INFÉRIEURES À 5 GHz 44

3.1.- MODELE DE TABOURIER-WACRENIER (T-W) 45
3.1.1. Modèles antérieurs 45
3.1.2. Mise en évidence de la corrélation des mouvements de cations dans les zéolithes X à cations rubidium 46
3.1.3. Modèle de relaxation par transition polycationique 47

3.2.- APPLICATION DU MODELE T-W AUX CAS DES ZEOLITHES A, X, Y, M et ZSM5. 50
3.2.1. Mise en évidence de l'effet coopératif des mouvements de cations dans les zéolithes A et X 50
3.2.2. Analyse des spectres diélectriques des zéolithes NaA, NaX, NaY, NaM et NaZSM5 55

3.3.- INTERPRETATION DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE 2 59
3.3.1. Hypothèses antérieures 59
3.3.2. Discussion de l'hypothèse de l'hétérogénéité du rapport Si/Aℓ.... 60
3.3.3. Interprétation nouvelle de la distribution du domaine 2 64
3.3.4. Remarques concernant l'influence de l'enrobant 66

CHAPITRE 4 : ETUDE PAR RELAXATION DIÉLECTRIQUE ET DIFFUSION DE NEUTRONS DE L'EAU ADSORBÉE DANS LES ZÉOLITHES DE TYPE A, X, Y 71

INTRODUCTION 72
4.1.- ETUDE DE L'EAU ZEOLITHIQUE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE 72
4.1.1. Résultats antérieurs 72
4.1.2. Evolution du domaine 2 des zéolithes A, X, Y, M et ZSM5 en fonction du taux d'hydratation 73
4.1.3. Etude de l'eau en désorption et en adsorption : cas de la zéolithe NaA 75
4.1.4. Transition de phase : cas des zéolithes NaA et NaX 80

N° page

4.2.- ETUDE DE L'EAU ZEOLITHIQUE PAR DIFFUSION INELASTIQUE INCOHERENTE DE NEUTRONS 83
4.2.1. Procédure expérimentale 83
4.2.2. Mesure de la diffusion inélastique incohérente..... 84
4.2.3. Résultats expérimentaux..... 86
4.2.4. Interprétations - Corrélations avec les résultats diélectriques... 91
CONCLUSION 102

CHAPITRE 5 : ETUDE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE DES ZEOLITHES DE TYPE A, FAUJASITE, MORDÉNITE, ZSM5. INFLUENCE DU RAPPORT Si/Al 104

INTRODUCTION 105
5.1.- CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES SPECTRES DIELECTRIQUES DES ZEOLITHES A, X, Y, M, ZSM5 A CATIONS SODIUM 105
5.2.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE A 108
5.3.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE 111
5.3.1. Cas des zéolithes X et Y 111
5.3.2. Cas des zéolithes Y désaluminées 115
5.4.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE MORDENITE 121
5.4.1. Etude des 2 types de mordénite à l'état déshydraté 121
5.4.2. Etude des 2 types de mordénite à l'état hydraté 123
5.5.-ETUDE DE LA ZEOLITHE DE TYPE ZSM5 126
5.5.1. Résultats expérimentaux 126
5.5.2. Interprétations 127
CONCLUSION 129

CHAPITRE 6 : ETUDE PAR RELAXATION DIÉLECTRIQUE ET INFRAROUGE DES ZÉOLITHES PROTONEES DE TYPE X, Y, M 131

INTRODUCTION 132
6.1.- ETUDE DES ZEOLITHES X PARTIELLEMENT PROTONEES 132
6.1.1. Etude en fonction du taux de décationisation 133
6.1.2. Etude en fonction du traitement thermique 134
6.2.- ETUDE DES ZEOLITHES Y PROTONEES 146
6.2.1. Cas de la zéolithe HNaY 146
6.2.2. Cas de la zéolithe HY ultrastable 149
6.2.3. Remarques concernant l'acidité 158
6.3.- ETUDE DES ZEOLITHES M PROTONEES 160
6.3.1. Etat déshydraté 160
6.3.2. Etat hydraté 161
CONCLUSION 163

.../...

N° page

CHAPITRE 7 : ETUDE PAR RELAXATION DIÉLECTRIQUE DES ZÉOLITHES DE TYPE X CONTENANT DES PARTICULES MÉTALLIQUES.. 165

INTRODUCTION 166

7.1.- PREPARATION DES ECHANTILLONS. CARACTERISATION 166
7.1.1. Choix des échantillons 166
7.1.2. Réduction par hydrogène moléculaire 168
7.1.3, Réduction par hydrogène atomique 171
7.1.4, Tableau récapitulatif 171
7.1.5. Préparation des échantillons diélectriques 173

7.2.- ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE Ni_8X REDUITE PAR HYDROGENE MOLECULAIRE 174
7.2.1. Etude des zéolithes non réduites 174
7.2.2. Zéolithe Ni_8X réduite totalement par H_2 175
7.2.3. Zéolithes Ni_8X partiellement réduites par H_2 179
7.2.4. Influence des conditions de prétraitement et de réduction 182

7.3.- ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE Ni_8X REDUITE PAR HYDROGENE ATOMIQUE. 184
7.3.1. Résultats expérimentaux 184
7.3.2. Interprétations 185
CONCLUSION 186

CONCLUSION GÉNÉRALE 188

BIBLIOGRAPHIE (CHAPITRES 1 À 7) 190

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les études diélectriques sur des matériaux isolants consistent à effectuer, en général, des mesures de permittivité en fonction de la fréquence et de la température. Pour observer les divers phénomènes diélectriques, il faut dans le cas idéal, disposer d'une grande gamme de fréquences et de températures. Seuls quelques laboratoires spécialisés disposent de ces possibilités. C'est pourquoi sans doute, des matériaux aussi complexes que les zéolithes ont fait jusqu'à présent l'objet d'un nombre limité d'études diélectriques : le nombre de publications relatif à ce sujet représente en effet moins de 1 pour cent de l'ensemble des publications sur ces matériaux. Profitant des acquis du Laboratoire dans ce domaine, nous avons cherché à mettre en évidence, sur des zéolithes très différentes, les informations que peut apporter la relaxation diélectrique lorsqu'elle est utilisée dans une large gamme de fréquences. Dans ce but, nous nous sommes fixés les objectifs suivants :

- La mise au point d'une méthode de préparation des échantillons de zéolithes en poudre permettant d'obtenir des résultats diélectriques reproductibles. Pour cela, il a fallu réaliser, entre autres, une cellule permettant des mesures sur de faibles quantités d'échantillons (0.3 g) dans la gamme de fréquences 1 Hz-10^{10} Hz.
- La limitation de notre champ d'étude à la polarisation électrique qui a pour origine les cations présents dans toutes les zéolithes étudiées.
- La considération de zéolithes de structures et de compositions différentes, de manière à effectuer une étude la plus systématique possible.

L'exposé de notre travail reflète ces diverses préoccupations : aussi nous l'avons divisé en 2 parties.

La première partie comporte 3 chapitres : elle traduit la réalisation des deux premiers objectifs. Dans le chapitre 1, nous rappelons quelques généralités concernant la relaxation diélectrique et la structure des zéolithes synthétiques ainsi que les études diélectriques antérieures sur celles-ci. Le chapitre 2 est consacré aux choix expérimentaux et à l'analyse du domaine d'absorption dipolaire appelé "domaine 2" qui est lié aux sauts des cations. Pour terminer cette partie, dans le chapitre 3 nous interprétons à partir d'un modèle théorique, l'origine du domaine 2 observé à +25°C pour toutes les zéolithes étudiées (A,X,Y,M et ZSM5).

La deuxième partie comporte 4 chapitres : l'ensemble constitue la réalisation du troisième objectif à savoir une étude systématique effectuée en faisant varier différents paramètres physico-chimiques. Le premier paramètre sur lequel nous avons cherché à obtenir des informations est l'eau adsorbée. Le chapitre 4 est consacré à cette étude : nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux intéractions molécules d'eau-cations-support et à leurs évolutions en fonction de la température et de la concentration. Au chapitre 5, nous avons étudié un grand nombre de zéolithes en fonction d'un paramètre important de leur structure : le rapport Si/Aℓ. Nous avons pu faire varier ce rapport de 1 à 24 : pour les zéolithes de type faujasite, cette dernière valeur est dans nos conditions de mesure, la limite de détection du domaine 2. La troisième application de la relaxation diélectrique porte, au chapitre 6, sur les zéolithes contenant des protons : nous y abordons différentes questions telles que les conditions de préparation de ces zéolithes, la nature des sites acides ... Enfin, dans le chapitre 7, nous étudions (comme dans le chapitre 6) des zéolithes utilisées en catalyse car renfermant ici des particules microscopiques de nickel.
Le problème traité à l'aide de la relaxation diélectrique est celui de l'influence de la formation de ces particules sur la cristallinité et l'homogénéité du support. Deux modes différents de réalisation de ces particules sont ainsi comparés.

Dans ce travail, essentiellement expérimental, la principale méthode de mesure utilisée est la relaxation diélectrique. Cependant, sur de nombreux échantillons, nous avons aussi employé d'autres techniques de caractérisation de manière à corréler nos résultats. Parmi celles-ci, citons la diffusion de neutrons, l'infrarouge, la diffraction de rayons X...

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE 1 -Generalites sur les zeolithes et la relaxation dielectrique-

CHAPITRE 2 -Techniques experimentales. Analyse de la permittivite complexe de 1Hz a 5GHz-

CHAPITRE 3 -Interpretation de la relaxation dielectrique dans les zeolithes aux frequences inferieures a 5GHz-

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES ZÉOLITHES ET LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE.

Dans ce chapitre, nous donnons quelques rappels sur les matériaux que nous avons étudiés ainsi que sur la principale technique de mesure utilisée dans ce travail. Ceci doit permettre au non spécialiste de suivre plus facilement les résultats et interprétations exposés dans ce mémoire.

1.1- LES ZEOLITHES ETUDIEES

1.1.1. - GENERALITES

Les zéolithes sont des minéraux dont on connaît actuellement plus de 40 variétés naturelles. R.M. BARRER [1,2,3,4] a été l'un des premiers à s'intéresser aux propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Il a, en particulier, réussi la synthèse de plusieurs variétés de zéolithes. La commercialisation de ces zéolithes a commencé en 1954 et depuis la découverte par R.M. MILTON [5] de nouvelles variétés de zéolithes, environ 150 types différents ont été synthétisés [6].

D.W.BRECK [7] a défini les zéolithes naturelles et synthétiques comme étant des silicoaluminates hydratés, de structure cristalline, constitués par un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et $A\ell O_4^-$ reliés entre eux par des atomes d'oxygènes. Nous avons schématisé, figure 1, un tétraèdre de base et donnons un ordre de grandeur des paramètres géométriques de celui-ci [8,9].

Le réseau tridimensionnel délimite des cavités et canaux dont les dimensions varient de 3 Å pour la zéolithe A à 10 Å pour la zéolithe Ω [10]. On trouve dans ce réseau des molécules d'eau ainsi que des cations qui compensent la charge électrique négative des tétraèdres $A\ell O_4^-$. Ces cations sont mobiles et peuvent être échangés à différents taux par d'autres types de cations.
De même, la liberté de mouvement des molécules d'eau permet de déshydrater les zéolithes de manière réversible.

Notons que la description générale des zéolithes que nous venons de faire est en accord avec une mise au point récente de J.V. SMITH [11]. La formule chimique des zéolithes peut alors être donnée par une "cellule cristallographique unitaire" par l'expression suivante [12]:

$$M_{x/n}\,[(A\ell O_2)_x\,(SiO_2)_y].\ z\ H_2O$$

où

- M est un cation de valence n,
- $(A\ell O_2)_x(SiO_2)_y$ est le réseau tridimensionnel dont le rapport Si/Aℓ peut varier de 1 pour la zéolithe A à 5.10^4 environ pour la zéolithe ZSM5 [13].
- z est le nombre de molécules d'eau.

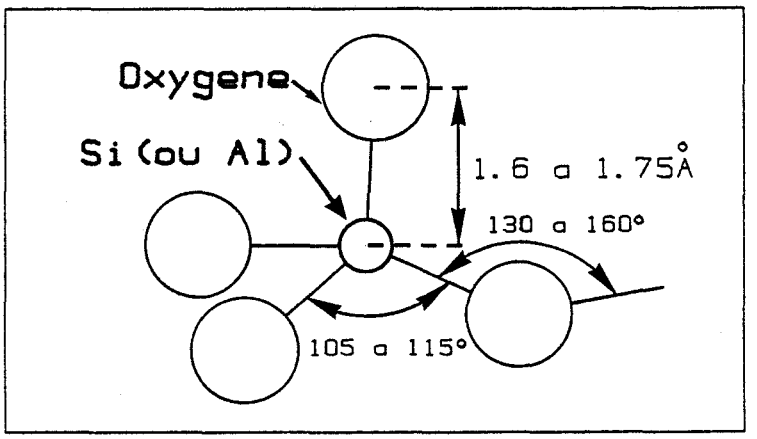


Figure 1: tétraèdre de base SiO_4 ou $A\ell O_4^-$

De par leur structure, leur composition et les modifications qu'on peut y apporter, les zéolithes se prêtent à de nombreuses applications. Les plus importantes sont dans les trois domaines suivants : adsorption, catalyse, échange d'ions[6]. Les zéolithes synthétiques donnent lieu à une production estimée à 220.000 tonnes pour l'année 1985[14]. Les plus utilisées actuellement dans l'industrie sont les zéolithes A, les faujasites et les mordénites[10].

1.1.2. - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ZEOLITHES ETUDIEES

Nous donnons, dans le tableau 1, les valeurs des paramètres physico-chimiques caractérisant les 4 types de zéolithes à cations sodium que nous avons étudiées. Ces valeurs, tirées de la littérature, doivent être considérées comme des ordres de grandeurs car on constate des variations quelquefois assez sensibles d'un auteur à un autre[7,9,15,16].

Type de zéolithe	Système cristallographique	Rapport Si/Al	Taille pores	Volume poreux	Capacité absorption eau en poids	Densité
A	cubique	1	4 Å	47%	29%	1.55
Faujasite	cubique	1 à 3	7 - 8Å	50%	36%	1.42
Mordénite	orthorombique	5	6 - 7Å	28%	16%	1.87
ZSM5	orthorombique	>10	5 - 6Å	20%	<13%	1.8

Tableau 1 : Valeurs des paramètres physico-chimiques des zéolithes sodiques étudiées.

1.1.3. - STRUCTURE DES ZEOLITHES A

a) *Formule* : $M_{96/n}\ [(A\ell O_2)_{96}(SiO_2)_{96}]\ .z\ H_2O$

b) *Bloc élémentaire* : les zéolithes A sont constituées de blocs élémentaires appelés aussi blocs sodalites ou cubooctaèdres provenant de l'assemblage de 24 tétraèdres élémentaires. Les blocs comportent 2 types de faces :
- faces carrées délimitées par des anneaux à 4 atomes d'oxygène,
- faces hexagonales délimitées par des anneaux à 6 atomes d'oxygène ayant un diamètre de 2,2 Å environ. Chaque bloc délimite une cavité appelée cavité sodalite ou cage ou cavité β de diamètre 6,6 Å environ, accessible par les faces hexagonales.

c) *Maille cristalline* : la maille élémentaire des zéolithes A est constituée de 8 blocs sodalites disposés aux sommets d'un cube. Chaque bloc est lié à 6 blocs voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces carrées. La maille élémentaire délimite une cavité appelée "supercage" ou cavité α de diamètre 11,4 Å environ. Elle communique avec 6 cavités voisines par des pores délimités par des anneaux à 8 oxygènes. Le diamètre des pores varie avec la nature des cations présents dans la zéolithe, mais il est généralement compris entre 3 Å et 5 Å .

d) Position des cations : il a été montré par diffraction de rayons X[17,18] et confirmé récemment par diffraction de neutrons[19] l'existence de positions privilégiées ou sites pour les cations. 3 sites principaux ont ainsi été mis en évidence[20]:

- Site I : dans les grandes cavités, près du centre des faces hexagonales des blocs sodalites.
- Site II : dans les pores, près du centre des anneaux à 8 atomes d'oxygène.
- Site III : dans les grandes cavités, près des faces carrées.

Nous donnons, figure 2, une représentation conventionnelle de la structure où les traits schématisent les atomes d'oxygène et les intersections les atomes d'aluminium ou de silicium.

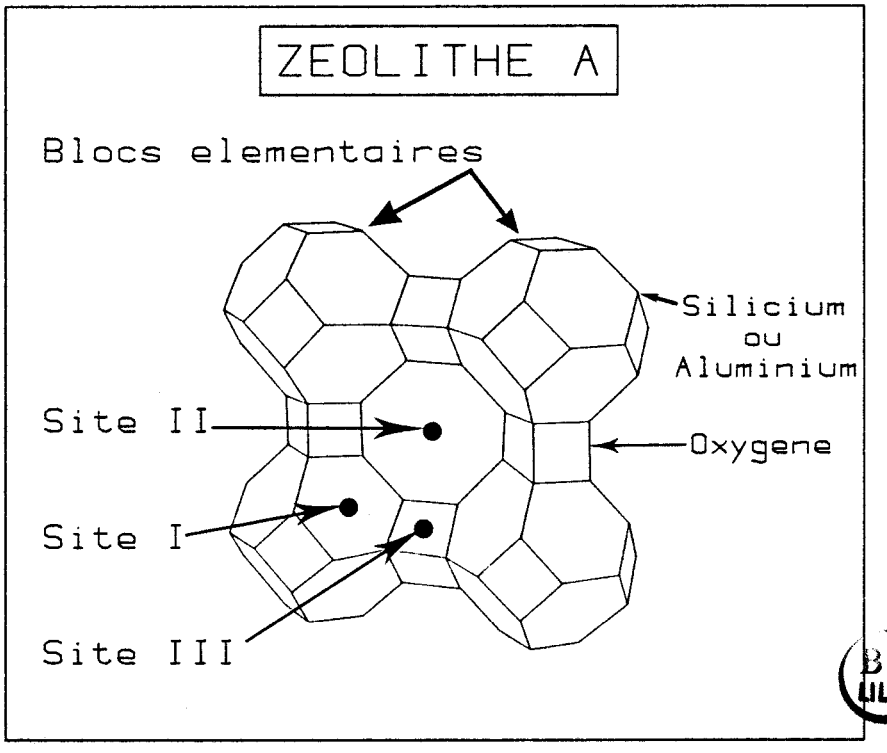


Figure 2: sites cationiques dans les zéolithes A

Nous donnons dans le tableau 2 la répartition des cations sodium de la zéolithe NaA, principale zéolithe A utilisée dans ce travail. Cette répartition est extraite de la compilation effectuée par W. MORTIER[21] qui donne les répartitions des cations pour toutes les zéolithes publiées dans la littérature jusque 1982.

Zéolithe	Etat de surface	sites I (64)	sites II (24)	sites III (8)	Référence
NaA	deshydratée	62.2 Na	23.2 Na	6.3 Na	[20]
	hydratée	64 Na			[18]

Tableau 2 : Répartition des cations sodium de la zéolithe NaA

1.1.4. - STRUCTURE DES ZEOLITHES FAUJASITE

a) *Formule* : $M_{x/n}\ [(A\ell O_2)_x\ (SiO_2)_{192-x}]\ .z\ H_2O$

b) *Maille cristalline* : Elle est constituée par l'assemblage de 10 blocs sodalites analogues à ceux décrits précédemment. L'arrangement de ces blocs est tétraédrique : chaque bloc est relié à 4 voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces hexagonales et constituant un prisme hexagonal.
Dans cette maille, on peut distinguer 3 types de cavités (cf. figure 3) :
- les cavités des prismes hexagonaux (cavités γ)
- les cavités des blocs sodalites (cavités β)
- la grande cavité (cavité α) délimitée par les 10 blocs sodalites. Elle a un diamètre de 12.5 Å et communique avec 4 cavités voisines par des pores délimités par des anneaux à 12 atomes d'oxygène. Le diamètre des pores peut varier de 7 à 9 Å environ suivant la nature des cations présents.

c) *Position des cations* : De nombreux sites possibles pour les cations ont été mis en évidence par diffraction de rayons X. Ainsi, W. MORTIER[21] en a relevé 16. Nous donnons, figure 3, la position des principaux sites dans les différentes cavités avec leur notation conventionnelle[22]:
- dans les prismes hexagonaux : le site I,
- dans les blocs sodalites : les sites I' et II',
- dans les grandes cavités : les sites II et III'.

Il faut noter que la localisation complète des cations dans les grandes cavités est difficile, en particulier pour les échantillons hydratés.

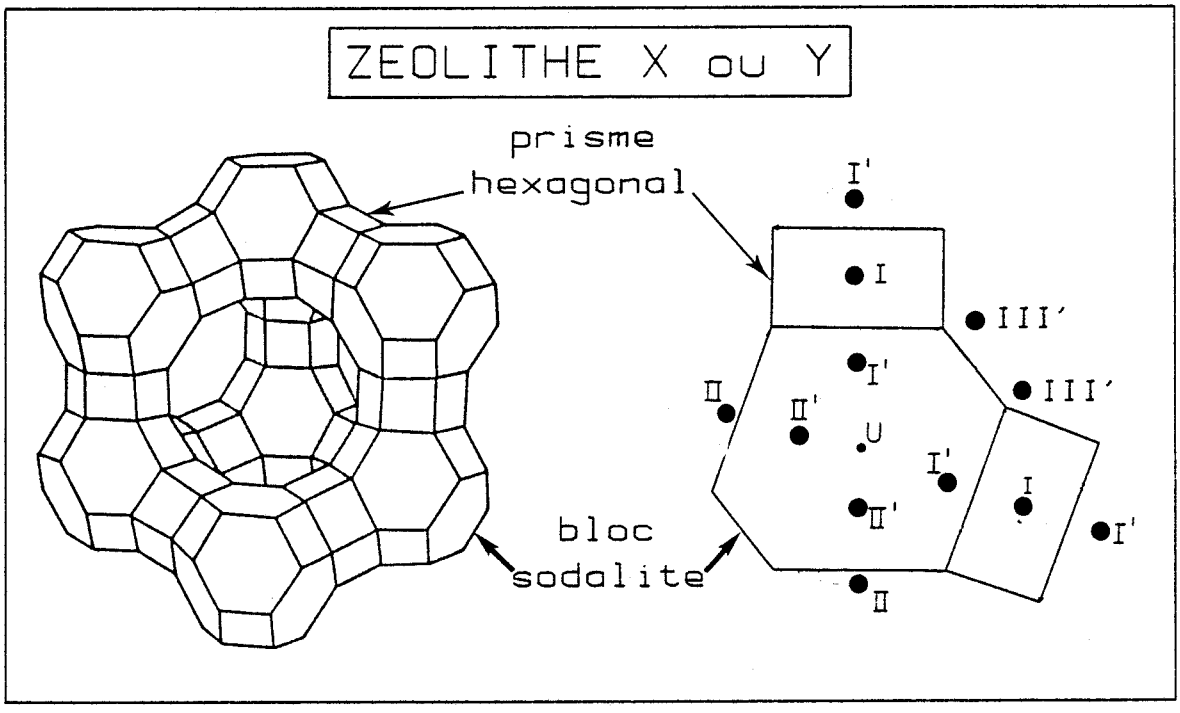


Figure 3: maille cristalline et principaux sites cationiques dans les faujasites

Pour les faujasites, nous avons principalement utilisé les zéolithes NaX et NaY qui contiennent respectivement 86 et 56 cations sodium par maille. Nous donnons dans le tableau 3 une répartition de ces cations proposée par T. HSEU[23] pour NaX et par W. MORTIER et Coll, pour NaY[24]. On peut remarquer que :

- les cations n'ont pas pu être tous localisés,
- les cations sont d'autant moins localisés que la zéolithe est hydratée,
- la zéolithe NaY n'a pas de cations localisés en site III'.

BU LILLE

Zéolithe	Etat de surface	sites I (16)	sites I' (32)	sites II (32)	sites III' (48)	Référence
NaX	deshydratée	3.8 Na	32.3 Na	30.8 Na	7.9 Na	[23]
	hydratée	8.6 Na	11.2 Na	21.7 Na	19.6 Na	
NaY	deshydratée	7 Na	13.8 Na	29.4 Na		[24]
	hydratée	2.6 Na	10.9 Na	13.4 Na		

Tableau 3 : Répartition des cations sodium des zéolithes NaX et NaY

1.1.5. - STRUCTURE DES ZEOLITHES MORDENITE

a) *Formule* : $M_{8/n}[(A\ell O_2)_8(SiO_2)_{40}] .z\ H_2O$

b) *Maille cristalline* : elle n'est pas constituée par un assemblage simple de blocs élémentaires comme les zéolithes A et faujasite, mais par des chaînes complexes dans lesquelles on trouve essentiellement des anneaux formés par 5 tétraèdres de base[25]. Ces chaînes sont reliées transversalement par des atomes d'oxygène ce qui permet aussi de considérer la mordénite comme un ensemble de "feuillets plissés", liés entre eux[9] en formant une structure tridimensionnelle (cf. figure 4).

c) *Pores* : la mordénite est constituée par un réseau bidimensionnel de canaux (cf. figure 5) interconnectés par des anneaux à 8 atomes d'oxygène de 2.8 Å de diamètre environ[7]. Ces canaux sont appelés d'une part "grands canaux" à cause de leurs ouvertures ellipsoïdales de 6.7 x 7 Å. On distingue 2 variétés de mordénites suivant la taille des molécules qu'elles peuvent adsorber :
- la mordénite "larges pores" adsorbe des molécules dont le diamètre est de 6.2 Å au maximum ce qui est compatible avec les ouvertures des "grands canaux",
- la mordénite "petits pores" adsorbe des molécules dont le diamètre est inférieur à 4.2 Å.

Cette différence n'est pas encore expliquée actuellement avec certitude. Il faut noter cependant que l'on sait passer d'une forme à l'autre par des traitements chimiques[26].

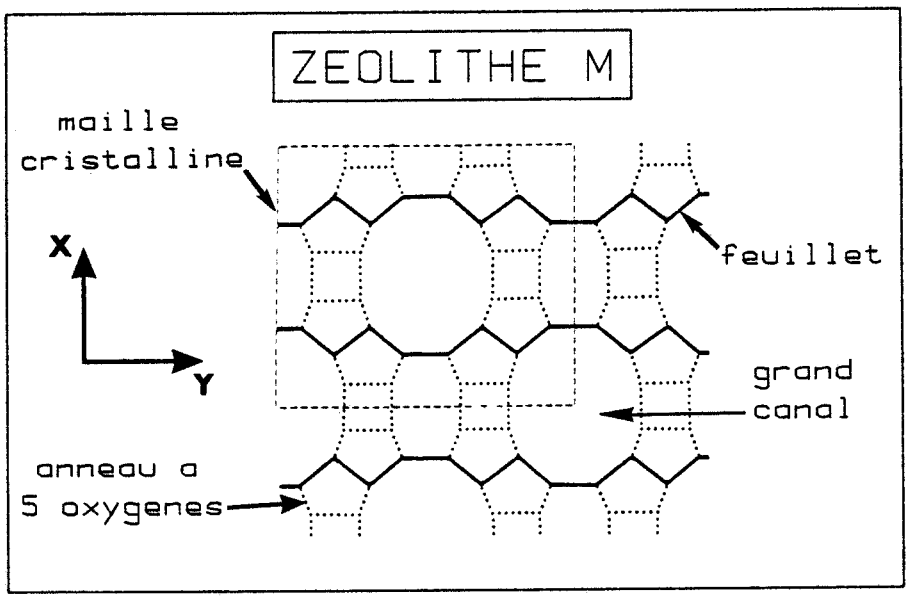


Figure 4: maille cristalline des mordénites (coupe dans un plan xOy)

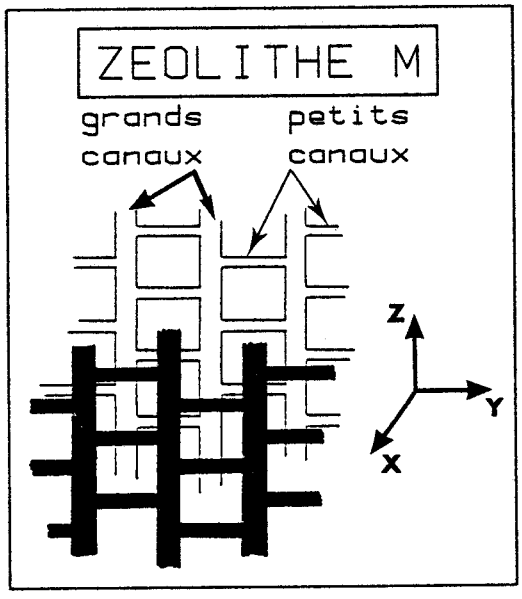


Figure 5: réseau de canaux dans les mordénites

d) Position des cations : 6 types de sites possibles ont été proposés dans la littérature[21]. Pour la mordénite à cations sodium que nous avons surtout étudiée, les cations ont été localisés dans 3 types de sites lorsque la zéolithe est déshydratée[27]:

- 3,1 Na en site I' dans les cavités des petits canaux,
- 2,6 Na en site IV à la jonction des canaux,
- 1,5 Na en site VI dans les grands canaux.

A l'état hydraté, 4 cations Na^+ ont seulement pu être localisés en sites I'[27]. Comme des cations "bouchent" les petits canaux, les mordénites peuvent être considérées comme ayant un système de pores unidimensionnel.

1.1.6. STRUCTURE DES ZEOLITHES ZSM5

a) Formule : $M_{x/n}\ [(A\ell O_2)_x(SiO_2)_{96-x}]\ .z\ H_2O$

b) Maille cristalline : elle est constituée de chaînes (comme pour les mordénites) formées par un assemblage d'anneaux à 5 tétraèdres[28]. Ces chaînes sont liées entre elles par des atomes d'oxygène pour former une structure tridimensionnelle dont on donne une coupe figure 6. Cette structure forme un réseau de pores qui se développe dans les 3 dimensions à partir de 2 types de canaux (cf. figure 7) :

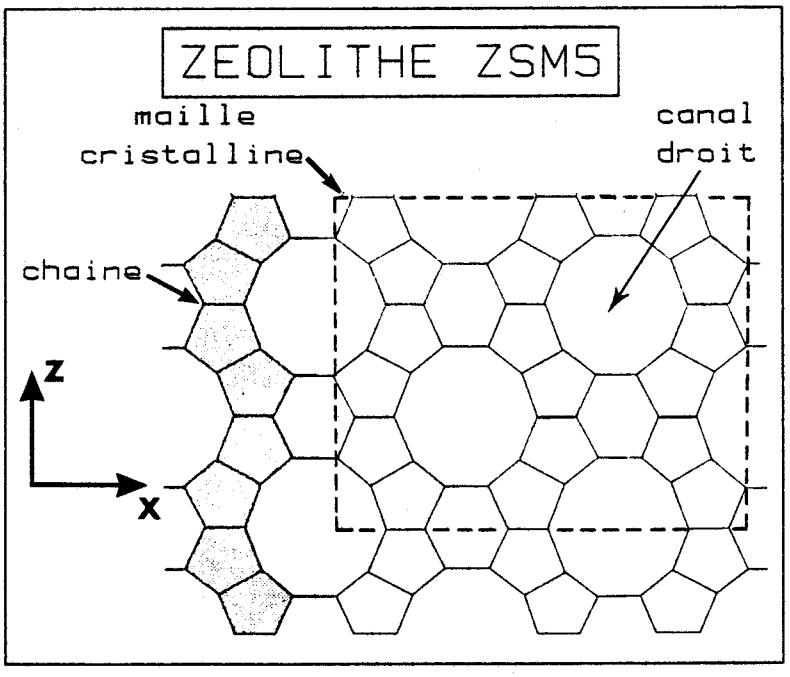


Figure 6: maille cristalline des zéolithes ZSM5 (coupe dans plan xOz)

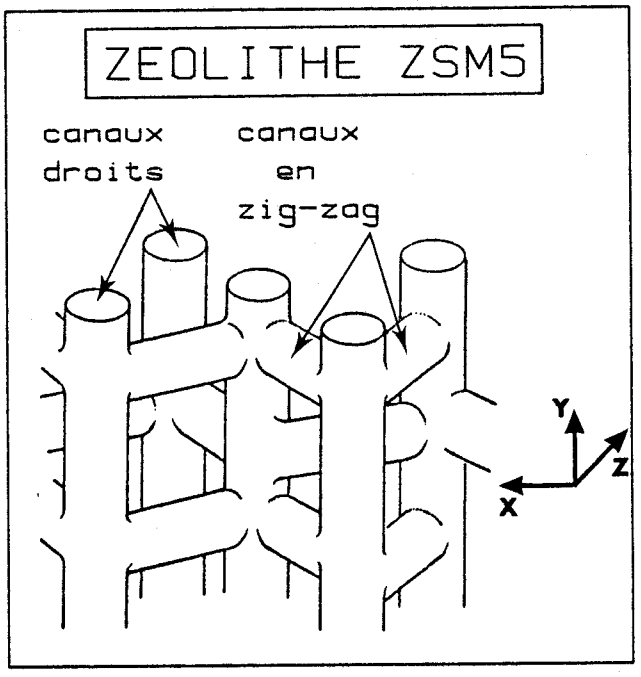


Figure 7: réseau de canaux dans les zéolithes ZSM5

- des canaux droits, parallèles à l'axe Oy, d'ouverture quasi-circulaire (5.4 x 5.6 Å) par des anneaux à 10 atomes d'oxygène,
- des canaux en zig-zag, perpendiculaires aux précédents, d'ouverture ellipsoïdale (5.1 x 5.5 Å) par des anneaux à 10 oxygènes aussi[29].

c) *Position des cations* : Il n'a pas été détecté de sites pour les cations jusqu'à présent par diffraction de rayons X[21]. Ceci provient du faible nombre de cations présents dans la maille cristalline à savoir typiquement 3[28] ce qui est probablement insuffisant pour être détecté. Cela n'exclut donc pas l'existence de sites pour les cations.

1.1.7. - MODIFICATION DES ZEOLITHES DE BASE

Les zéolithes synthétiques à cations sodium ont peu d'applications industrielles. Il faut souvent leur faire subir des modifications par voie chimique, en évitant d'altérer la structure cristallographique. Ceci permet alors d'aboutir à une grande variété d'adsorbants, de catalyseurs, etc... Dans notre travail, nous avons étudié les zéolithes de base et aussi celles ayant subi diverses modifications telles que :

- un échange partiel ou total des cations par des cations alcalins, alcalino-terreux, terres rares ou des protons. Dans ce dernier cas, on peut obtenir des zéolithes dont la force acide est comparable à celle de l'acide sulfurique concentré[10];

- l'augmentation du rapport Si/Aℓ par désalumination progressive de la structure, qui a pour but d'améliorer la stabilité thermique[10];

- la réduction de certains cations (nickel par exemple) sous forme de particules métalliques comportant seulement quelques dizaines d'atomes[10].

1.2. - LA RELAXATION DIELECTRIQUE

1.2.1. - GENERALITES

La relaxation diélectrique traduit l'influence, sur un matériau, d'un champ électrique de fréquence variable : typiquement de 0 à 10^{12} Hertz environ. La polarisation d'un matériau diélectrique sous l'effet du champ donne lieu à un phénomène d'absorption lorsque la fréquence de ce champ correspond à celle d'un mécanisme de réorientation de certains dipôles du matériau[30]. Ainsi, en fonction de la fréquence de mesure, le matériau peut être caractérisé par plusieurs domaines d'absorption liés à des mécanismes dont les temps de relaxation sont différents. Lorsqu'un domaine d'absorption comporte UN seul temps de relaxation, on l'appelle domaine d'absorption dipolaire DEBYE. En fait, ceci se rencontre rarement, et en général, un domaine ne représente pas un phénomène unique mais il comporte une distribution des temps de relaxation.

Pour caractériser complètement un domaine d'absorption, il est nécessaire non seulement de faire des mesures dans une large gamme de fréquences mais aussi en fonction de la température. La polarisation $\vec{P}$ du matériau est reliée au champ sinusoïdal $\vec{E}$ de fréquence F par la formule :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)\,\vec{E} \qquad (1)$$

où ε^* est la permittivité complexe. Nous présenterons les résultats des mesures diélectriques à partir de la détermination de ε' et ε'' composantes de ε^* telles que :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad (2)$$

où ε' est la constante diélectrique qui représente la dispersion et ε'' caractérise les pertes et représente l'absorption. Ces deux composantes ne sont pas indépendantes mais sont liées à toutes fréquences par les relations de KRAMERS-KRONIG[31,32].

Il faut noter que le champ électrique appliqué ne doit pas être trop élevé pour que le comportement du matériau reste linéaire. Dans ces conditions, la relaxation diélectrique peut apporter des informations sur le matériau qui pourront compléter celles données par d'autres techniques de mesures. En particulier, la relaxation diélectrique est bien adaptée à l'étude des défauts dans la structure des solides car elle est plus sensible sur ce point que la diffraction de rayons X ou l'infrarouge[30]. Cette propriété sera exploitée dans la suite de ce mémoire, en particulier au chapitre 3.

1.2.2. - DESCRIPTIONS EMPIRIQUES DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE

A partir des mesures diélectriques effectuées sur de nombreux corps, beaucoup d'expressions empiriques ont été données dans la littérature pour décrire l'évolution de ε^* en fonction de la fréquence. Dans le cadre de ce mémoire, nous n'en mentionnerons que quelques unes et proposons au lecteur intéressé de consulter la mise au point très détaillée faite par C.J.F.BOTTCHER et Coll.[33]. Comme ces auteurs, nous avons classé ces formules à partir des différents types de distribution des temps de relaxation.

a) *Domaine non distribué* : un domaine d'absorption lié à un seul temps de relaxation τ est appelé NON DISTRIBUE. Sa permittivité est donnée par la formule de H. PELLAT[34] pour laquelle un modèle théorique sera établi ultérieurement par P. DEBYE[35] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1+j\omega\tau} \qquad (3)$$

où le temps de relaxation τ est lié à la fréquence critique f_c par :

$$F_c = \frac{1}{2\Pi\tau} \qquad (4)$$

Nous donnons, figure 8, les évolutions de ε' et ε'' en fonction de la fréquence pour un domaine non distribué.
D'après A.J. JONSCHER[36], peu de diélectriques solides présentent un domaine ayant cette caractéristique.

b) *Distribution discrète des temps de relaxation* : pour interpréter la distribution d'un domaine, E. VON SCHWEIDLER[37] considère qu'il résulte de la superposition de N mécanismes ayant des temps de relaxation distincts τ_i, ce qui donne la formule suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \sum_{i=1}^{N} \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{\infty i}}{1 + j\omega\tau_i} \qquad (5)$$

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes pour déterminer les paramètres caractéristiques τ_i, ε_{si}, $\varepsilon_{\infty i}$ des différents domaines non distribués composant le domaine d'absorption[33].
A notre connaissance, 2 techniques seulement ont été mises au point pour déterminer ces paramètres par ordinateur[38,39].
Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode mise au point au Laboratoire par G. RAVALITERA[38]. Nous n'avons pas, cependant, développé systématiquement cette analyse : aussi, nous présentons au chapitre 3 seulement quelques cas intéressants.

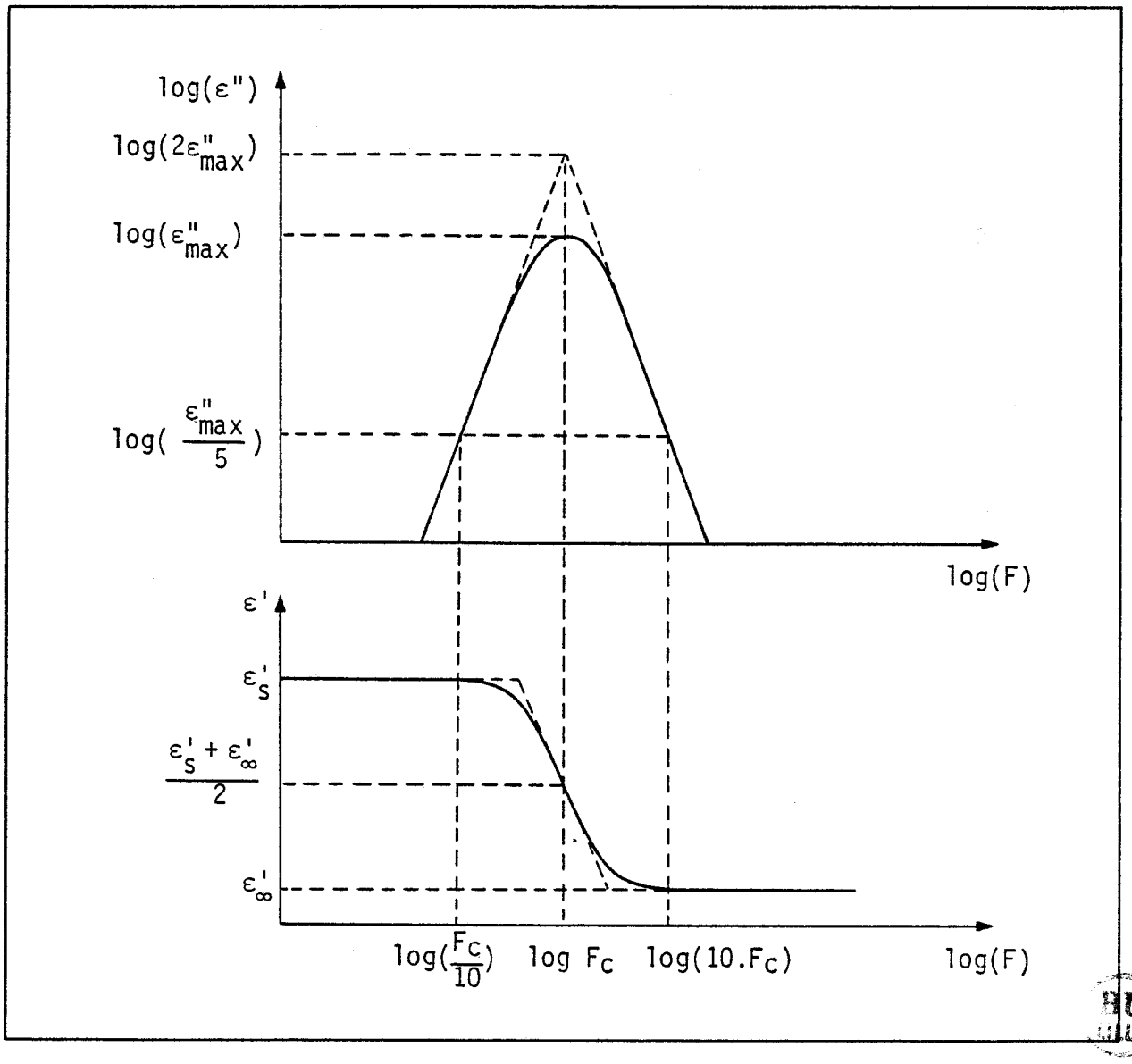


Figure 8: évolution de ε' et ε" en fonction de la fréquence pour un domaine de relaxation diélectrique non distribué.

c) *Distribution continue des temps de relaxation* : parmi les nombreuses formules donnant la permittivité complexe à partir d'une distribution continue des temps de relaxation, nous avons retenu celle de COLE et COLE[40].
En effet, nous avons pu reconstituer tous nos spectres, au moins en première approximation, à partir de l'expression empirique suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad (6)$$

où α est le paramètre de distribution tel que 90 α est la valeur de l'angle de distribution en degrés. Nous donnons figure 9, quelques exemples de domaines d'absorption obtenus pour différentes valeurs de l'angle de distribution.
Ils sont représentés sous la forme ε" fonction de ε' avec pour paramètre la fréquence, encore appelés diagrammes de COLE et COLE.

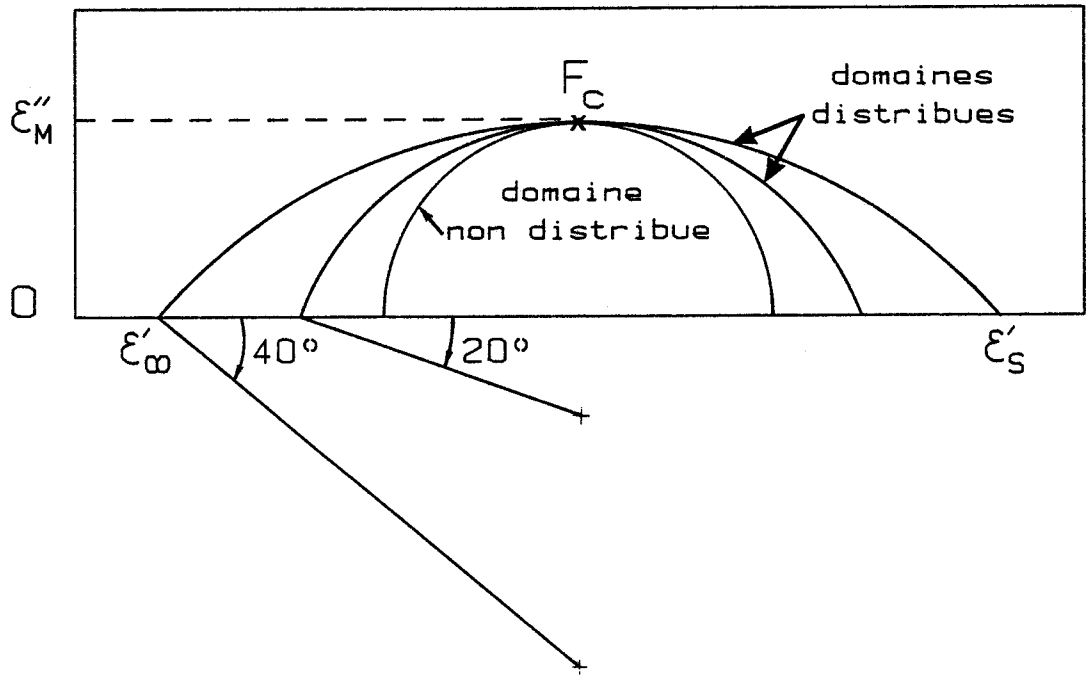


Figure 9: exemples de diagrammes de COLE et COLE pour un domaine non distribué et pour des domaines distribués.

- pour un angle de distribution nul correspondant à un domaine non distribué de type DEBYE, on obtient un demi-cercle ;
- pour des angles de distribution de 20° et 40° correspondant à des domaines distribués, on obtient des arcs de cercles. Signalons que ces valeurs n'ont pas été choisies par hasard mais qu'elles correspondent aux valeurs extrêmes que nous avons obtenues dans ce travail avec les zéolithes.

BU LILLE

1.3.- ETUDES DIELECTRIQUES ANTERIEURES SUR LES ZEOLITHES

La littérature sur les zéolithes comporte des milliers de publications : ainsi E. FLANIGEN [6] a signalé (en 1980) la parution d'environ 15.000 articles consacrés aux zéolithes. Parmi ceux-ci, les publications sur les propriétés diélectriques de ces matériaux sont assez peu nombreuses car nous en avons répertorié une cinquantaine environ [41-81]. A notre avis, ce nombre limité tenait jusqu'à présent à plusieurs causes :

i) les appareils commerciaux permettant de faire des mesures diélectriques présentaient une gamme de fréquence limitée (en général de 10^2 à 10^6 Hz) ;

ii) les mesures effectuées sur ces appareils étaient manuelles. De plus, elles étaient longues et demandaient beaucoup de soin ;

iii) la difficulté d'exploitation des résultats due à l'existence d'effets parasites pouvant masquer les domaines d'absorption ;

iv) la quantité limitée d'informations apportée par cette technique vis-à-vis d'autres techniques utilisées par les physico-chimistes.

En ce qui concerne les deux premiers points, la situation est en train de changer actuellement avec la venue sur le marché de ponts et d'analyseurs de réseaux automatiques.
Ainsi, le laboratoire possède maintenant 3 dispositifs commercialisés par HEWLETT-PACKARD qui couvrent la gamme 5 Hz - 18 GHz.

Pour le troisième point, des méthodes de préparation des échantillons et des cellules de mesures adaptées, développées à l'origine par A. LEBRUN [42], ont permis de s'affranchir dans la plupart des cas des effets parasites.
Enfin, le dernier point fait l'objet de notre travail : nous chercherons à obtenir le maximum d'informations que peut apporter la relaxation diélectrique utilisée dans une large gamme de fréquences.

1.3.1. PRINCIPAUX RESULTATS

Les études diélectriques effectuées depuis 20 ans environ sur les zéolithes synthétiques [41-81] portent sur 2 types de zéolithes principalement : le type A et le type faujasite (à savoir les zéolithes X et Y). Ces études ont souvent été réalisées dans une gamme de fréquence restreinte : généralement de 10^2 à 10^6 Hz. Pour compenser cette limitation, les mesures ont été faites en fonction de la température de façon à faire "apparaître", dans cette gamme de fréquence, les domaines d'absorption. Il faut signaler que ces études ont été effectuées dans la plupart des cas sur des échantillons comprimés. Ce procédé présente l'avantage d'utiliser de faibles quantités

de zéolithes, mais il a l'inconvénient de donner lieu à des phénomènes parasites qui sont très gênants[82]. Par rapport à ces méthodes de mesures, les techniques mises au point au laboratoire pallient à ces inconvénients car elles ont les 2 caractéristiques suivantes :

- une large gamme de fréquence de mesures (1 Hz - 26 GHz),
- l'utilisation d'échantillons non comprimés mais enrobés par un isolant liquide ou solide.

Dans tous les travaux que nous avons recensés, on peut constater que les principaux résultats, pour un type de zéolithe donné, portent sur l'influence des 2 paramètres suivants :

i) le type de cation présent : monovalent, divalent ou trivalent

ii) la présence d'une phase adsorbée : polaire (essentiellement l'eau) ou non polaire.

1.3.2. INTERPRETATIONS

Nous allons considérer 2 points au niveau des interprétations : d'une part l'attribution des différents domaines qui ont été observés et d'autre part le cas particulier du domaine situé en moyenne fréquence qui est l'objet principal de notre travail.

a) Attribution des domaines d'absorption : dans l'ensemble des travaux publiés, les auteurs ont toujours observé plusieurs domaines d'absorption : jusqu'à 5 par exemple pour J.M. WACRENIER et Coll.[44] ou G. JONES et Coll.[64]. On peut résumer les différentes attributions, pour les fréquences inférieures à 10^7 Hz, à 2 types de domaines en fonction de la température :

- pour $T < 0°C$: un domaine attribué aux molécules d'eau,
- pour $T > 0°C$: un ou plusieurs domaines attribués aux cations.

A ces deux types de domaines, il faut ajouter aussi un domaine de type MAXWELL-WAGNER[83,84] qui peut avoir une amplitude plus importante que les précédents. De par l'existence de ce phénomène parasite, dont on ne peut pas s'affranchir avec les échantillons comprimés, l'attribution des domaines est donc délicate. De plus, comme les échantillons ont subi des traitements physico-chimiques préalables souvent différents, il est très difficile de comparer les résultats obtenus par divers auteurs sur un même type de zéolithe. Néanmoins, on peut constater qu'il y a un accord général pour attribuer les domaines observés, aux températures positives, aux sauts des cations dans les cavités.

b) *Cas des domaines attribués aux cations* : lorsqu'on étudie la littérature, on s'aperçoit que de nombreuses interprétations ont été proposées sur l'origine des domaines liés aux cations. Nous n'allons pas en discuter ici car ceci a été fait en grande partie par P. TABOURIER[85].

Nous donnons seulement, tableau 4, quelques exemples d'interprétations tout à fait différentes concernant :
- le nombre de cations participant à la polarisation électrique,
- les sauts effectués par ces cations,
- la distribution des temps de relaxation.

participation cations	sauts des cations		distribution temps de relaxation
tous	même site	non corrélés	discrète
[53,56,79]	[53,56]	[46,48,53,56,64]	[56,79]
une partie	entre sites	corrélés	continue
[46,48,64,77]	[46,48,64,77,79]	[77,79]	[53,64,77]

Tableau 4 : Interprétations proposées dans la littérature sur l'origine du domaine d'absorption moyenne fréquence.

BU LILLE

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. ANALYSE DE LA PERMITTIVITÉ COMPLEXE DE 1 Hz À 5 GHz.

Dans ce chapitre, nous indiquons tout d'abord les choix expérimentaux qui ont guidé notre travail. Nous analysons ensuite l'évolution de la permittivité complexe d'une zéolithe anhydre dans toute la gamme de mesure. Nous montrons enfin qu'il est possible d'obtenir des informations intéressantes et originales à partir de la relaxation diélectrique à large gamme de fréquences.

2.1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1.1. - CHOIX DE LA METHODE DE MESURE

Nous avons profité de l'expérience acquise par le laboratoire dans les techniques de mesures diélectriques[1] sur les matériaux pulvérulents pour les adapter à nos échantillons. Nous avons donc choisi de faire des caractérisations diélectriques à large gamme de fréquences sur des échantillons enrobés. En effet, il nous a semblé que les avantages de cette méthode sont nettement supérieurs à ses inconvénients. Ainsi , par rapport aux autres méthodes de mesures diélectriques sur les zéolithes, elle présente les deux avantages suivants :

- Elle permet l'observation quasi-complète du domaine moyenne fréquence en rejetant en très basse fréquence (souvent inférieure à 1 Hz) les phénomènes tels que l'effet MAXWELL-WAGNER, la polarisation aux électrodes et la conductivité[2] qui sinon peuvent perturber ce domaine de façon considérable.

- Elle permet de suivre, à une température donnée, et sans ambiguité, l'évolution du domaine moyenne fréquence en fonction d'un paramètre physico-chimique comme la température de déshydratation, la présence d'une phase adsorbée, etc...

Le principal inconvénient de cette méthode est que l'observation des domaines d'absorption se fait à l'aide d'un enrobant. Il faut alors utiliser une loi de mélange pour connaître les propriétés électriques intrinsèques de la zéolithe. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 2.2.3.

2.1.2. - APPAREILS ET CELLULES DE MESURES

a) *Appareils de mesures* : La gamme de mesure 1 Hz - 5 GHz est couverte par 4 appareils de type "manuel" :

- 1 Hz à 120 Hz : appareil réalisé au Laboratoire[1] de type comparateur d'admittances,
- 70 Hz à 2 MHz : appareils commerciaux GENERAL RADIO GR716C (70 Hz - 200 kHz) et CR716CS (200 kHz - 2 MHz) qui sont aussi des comparateurs d'admittances,
- 100 kHz à 300 MHz : appareils réalisés au Laboratoire[1,3] de type résonateur,

- 300 MHz à 5 GHz : appareil commercial RHODE et SCHWARZ, qui est une ligne de mesure de taux d'ondes stationnaires (T.O.S.).
Notre contribution dans ce domaine a été la mise au point avec D. BENADDA et C. DRUON d'un nouveau résonateur[3]. Nous avons aussi développé des programmes de dépouillement des mesures diélectriques sur calculateur COMMODORE CBM 8080. Ceci a permis de diminuer sensiblement la durée d'obtention des spectres mais aussi d'éviter la lecture fastidieuse de nombreux abaques. Il faut cependant compter une demi-journée pour effectuer les mesures diélectriques dans la gamme 1 Hz - 5 GHz et ce à une température donnée.

b) *Cellules de mesures* : Nous avons utilisé successivement 2 cellules de mesures. Tout d'abord, nous avons utilisé une cellule n° 1 (cf. tableau 5) réalisée par G. RAVALITERA[4] sur le principe d'un condensateur cylindrique à extrémité ouverte du point de vue diélectrique. Puis, étant amené à utiliser des quantitiés d'échantillons de l'ordre de 0.3 g[5], il a été nécessaire de mettre au point une autre cellule. Cette cellule, n° 2, étudiée par M.A. EL KHALIFA sous notre direction[6] reprend le principe de la précédente. La diminution des dimensions ont permis de gagner un facteur 10 environ sur la masse d'échantillon tout en augmentant la gamme de fréquence d'utilisation (cf. tableau 5).

cellule	standard coaxial	gamme de fréquence	gamme de température	masse de zéolithe
n°1	ϕ_{ext} = 14.3mm ϕ_{int} = 6.2mm	1Hz - 5GHz	- 75°C, +75°C	3g
n°2	ϕ_{ext} = 7mm ϕ_{int} = 3mm	1Hz - 18GHz	+ 25°C, +75°C	0.3g

Tableau 5 : Caractéristiques des cellules de mesures utilisées.

c) *Précision des mesures* : on peut admettre que dans la gamme du domaine moyenne fréquence (1 Hz - 100 MHz) la précision des mesures est de l'ordre de 2 % sur ε' et 5 % sur ε''. De plus, la fréquence est déterminée à mieux que 10^{-4} près sur toute la gamme grâce à un fréquencemètre PHILIPS PM 6625. Quant à la température, elle est régulée pour les 2 cellules à mieux que 0.5°C près pour T > 0°C et à mieux que 2°C pour T < 0°C.

2.1.3. - CHOIX DES ECHANTILLONS

Nous avons choisi comme matériau d'étude les zéolithes, car l'expérience acquise au Laboratoire sur celles-ci était déjà importante lorsque nous y sommes arrivés. Ceci nous a permis de réaliser un premier travail[7]. Parallèlement à cette étude expérimentale, P. TABOURIER effectuait un travail plus théorique sur la mise au point d'un modèle expliquant la relaxation diélectrique moyenne fréquence dans les zéolithes[8]. Dès lors, il paraissait intéressant de poursuivre notre étude expérimentale, d'autant plus que peu d'auteurs l'avaient fait avant nous.

Les zéolithes que nous avons utilisées proviennent essentiellement de lots industriels fabriqués en très grandes quantités. Nous en avons étudiées aussi quelques unes provenant de synthèses (en petite quantité) par des laboratoires extérieurs. Les zéolithes A et faujasite (X,Y) ont été choisies tout d'abord car ayant été découvertes en premier, elles ont fait l'objet de nombreuses publications ce qui fait qu'elles sont maintenant bien connues. C'est pourquoi il nous a semblé logique de les étudier du point de vue diélectrique pour apporter des informations aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau appliqué. En fait, une grande partie de nos résultats (chapitres 3 à 7) reposent sur ces zéolithes ce qui justifie leur choix a postériori.

Nous avons choisi aussi les zéolithes mordénites et ZSM5 car elles ont été synthétisées plus récemment et donc les connaissances qu'on en a sont beaucoup moins complètes que pour les précédentes. Ainsi, par exemple pour la mordénite, il existe deux variétés (cf. paragraphe 1.1.5) dont on n'explique pas encore l'origine avec certitude. Il paraissait donc intéressant d'apporter une contribution à ce problème. Enfin, la zéolithe ZSM5 présente un intérêt évident du point de vue diélectrique car elle contient très peu de cations, d'où le problème posé : existe-t'il un domaine d'absorption moyenne fréquence avec ce genre de zéolithe ? La réponse n'avait pas encore été apportée, car, à notre connaissance, il n'a pas été publié dans la littérature de spectre diélectrique de la zéolithe ZSM5.

2.1.4. - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons étudiés dans ce travail, sauf ceux présentés au chapitre 7, ont subi la même séquence de préparation :

i) échange de cations : ceci se fait facilement en solution avec un seul (chlorure ou nitrate) du cation que l'on veutintroduire. Nous avons toujours procédé en solution très diluée (de l'ordre de 0.01 M) avec 3 g de zéolithe saturée d'eau dans 200 cc d'eau désionisée. L'ensemble est maintenu à 60°C pendant 24 heures.
Dans les études des zéolithes à cations sodium (cf. chapitres 4 et 5), les zéolithes commercialisées sous forme sodique sont échangées par NaCl à 0.05 M pour être assuré qu'elles contiennent un maximum de cations Na^+.

ii) lavage : à l'eau désionisée (500 cc) pour éliminer les ions en excès. Cette opération doit être effectuée rapidement pour éviter que des protons soient introduits dans la zéolithe.

iii) séchage : à 60°C pendant une nuit pour récupérer l'échantillon sous forme de poudre.

iv) calcination : pendant 24 heures sous balayage d'azote N48 ultra pur (5 ℓ/h). Pour le traitement standard on effectue la calcination à 400°C avec une montée en température de 1°C/mn. De plus, ce traitement se fait en "lit mince"[9] car la hauteur de l'échantillon est de l'ordre de 2 à 3 mm. Le retour à température ambiante est ensuite effectué en 20 minutes.

v) enrobage : par une huile aux silicones SI710 (commercialisée par RHONE-POULENC) dans une boîte à gants sous une atmosphère d'azote. Nous avons choisi cet enrobant après avoir fait de nombreux essais[7] car ses propriétés le rapprochent le plus d'un enrobant idéal à savoir :
- ne pas pénétrer dans les cavités de la zéolithes,
- ne pas produire de réaction chimique avec la zéolithe,
- isoler la zéolithe du milieu extérieur (pour éviter en particulier sa réhydratation),
- avoir une permittivité réelle ε' constante dans la gamme de fréquence de mesure,
- être stable thermiquement.

Pour tous les échantillons étudiés, la concentration Θ égale au rapport du volume de zéolithe au volume total d'échantillon a été choisie égale à 0.3 (soit, par exemple un rapport 1.8 entre la masse d'huile et la masse de zéolithe NaX anhydre).

Après l'enrobage, la cellule de mesure diélectrique est immédiatement remplie dans la boîte à gants.

vi) sédimentation : pendant 24 heures pour obtenir des spectres reproductibles. En effet, nous avons montré[7] qu'au delà de ce temps, la sédimentation se poursuit lentement. On peut donc considérer que pendant la durée des mesures (2 heures environ de 1 Hz à 100 MHz), l'amplitude des domaines d'absorption ne varie pas.

La séquence de préparation standard que nous venons de décrire en 6 étapes est assez longue : il faut compter une semaine environ avant de pouvoir obtenir le spectre diélectrique d'une zéolithe commerciale.

2.2.- ANALYSE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE DANS LA BANDE 1 Hz - 5 GHz

2.2.1. - PRESENTATION D'UN SPECTRE

On peut représenter l'évolution de la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence F sous 3 formes : $\varepsilon' = f(F)$, $\varepsilon'' = g(F)$ et $\varepsilon'' = h(\varepsilon')$. La représentation $\varepsilon'' = g(F)$ en échelles logarithmiques est bien adaptée à l'observation des domaines d'absorption. Elle permet d'obtenir directement les valeurs de l'amplitude et de la fréquence critique des domaines. Par contre, on a intérêt à prendre la forme $\varepsilon'' = h(\varepsilon')$ en échelles linéaires lorsqu'on s'intéresse à la détermination de la distribution en fréquences. Nous donnons donc, figure 10, sous forme $\log \varepsilon'' = f(\log F)$ le spectre diélectrique relevé à 25°C de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.24) commercialisée par LAPORTE.

2.2.2. - ATTRIBUTION DES DOMAINES D'ABSORPTION

Nous notons les domaines d'absorption dans l'ordre des fréquences croissantes : 1, 2A, 2 et 3 (cf. figure 10). On constate qu'ils ont des allures très différentes. On peut diviser ces 4 domaines en 2 catégories suivant leur origine :

- domaines liés à des "effets macroscopiques" : domaines 1 et 2A
- domaines liés à des "effets microscopiques" : domaines 2 et 3.

a) Domaine 1 : Il est situé en basse fréquence et il a une amplitude importante en général. Nous l'attribuons à une hétérogénéité macroscopique de l'échantillon. En effet, il existe après enrobage, une petite quantité de grains de zéolithes qui se sont agglomérés pendant la dessication. Il peut se produire alors au niveau de ces agglomérats un effet de polarisation interfaciale analogue à celui observé antérieurement avec des zéolithes en granules [10]. Cet effet se caractérise par une accumulation de charges dans les agglomérats au niveau des surfaces de discontinuités constituées par les grains. De par la faible distance entre les grains tout se passe comme si l'on avait des condensateurs "inter-grains" de capacités élevées en série. Or, en basse fréquence, la permittivité réelle ε' est proportionnelle à la valeur de la capacité présentée par l'échantillon [1]. Il est probable que cette permittivité élevée soit liée à une conductivité superficielle comme dans le cas des zéolithes en granules [4]. C'est pourquoi, on peut diminuer l'amplitude de ce domaine d'un facteur 3 par exemple (cf. figure 10), sans modifier celle des autres domaines, simplement par malaxage de l'échantillon. Cette opération peut s'avérer nécessaire lorsque la fréquence critique du domaine 1 est nettement supérieure à 1 Hz.

b) *Domaine 2A* : ce domaine situé en amont du domaine moyenne fréquence a une amplitude faible et une forte distribution en fréquences en général. Nous l'attribuons aux défauts créés lors de la synthèse des zéolithes. Parmi ceux qui ont été signalés dans la littérature, on peut en retenir 3 types :
- des cations résiduels différents des cations sodium majoritaires tels que divalents, protons, aluminium extra-réseau[11] ...
- des macrocavités allant jusqu'à 60 Å[12] dans lesquelles l'enrobant peut pénétrer et perturber les sauts des cations responsables du domaine 2,
- des phases zéolithiques différentes de la phase majoritaire : ainsi la zéolithe X peut contenir des phases A et P[11].

On peut réduire l'amplitude de ce domaine en effectuant un échange de cations par NaCℓ sur les zéolithes commerciales sodiques. Ainsi, nous donnons figure 11 l'exemple d'une zéolithe NaX provenant d'UNION CARBIDE, dont l'amplitude du domaine 2A initialement élevée est réduite d'un facteur 2.5 environ.

Les domaines 1 et 2A que nous venons d'attribuer à des effets "parasites" ne nous intéressent pas dans le cadre de notre étude. Aussi, chaque fois qu'il était nécessaire nous avons diminué leur influence vis-à-vis du domaine 2.

c) *Domaine 2* : que nous appelons aussi domaine moyenne fréquence est celui dont les caractéristiques apparaissent le mieux sur nos spectres diélectriques. Rappelons que c'est sur ce domaine que porte essentiellement notre travail. On peut le caractériser à partir par exemple du diagramme $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ à l'aide de 5 paramètres (cf. figure 12) :

- l'amplitude maximale ε''_M
- la fréquence critique F_c correspondant à ε''_M
- le facteur de distribution en fréquences α obtenu en approximant le domaine à l'aide de la distribution de Cole et Cole (cf. paragraphe 1.2.2.)
- la variation de permittivité réelle $\Delta\varepsilon'$ qui est proportionnelle à la polarisation moyenne fréquence de l'échantillon
- l'énergie d'activation E_A reliée à F_c par une loi d'Arrhénius dans la gamme de température où l'on travaille.

En ce qui concerne l'origine de ce domaine, tous les auteurs sont d'accord pour l'attribuer aux sauts de cations dans les cavités. Nous ne développerons pas plus ce point ici car il sera étudié en détail au chapitre 3.

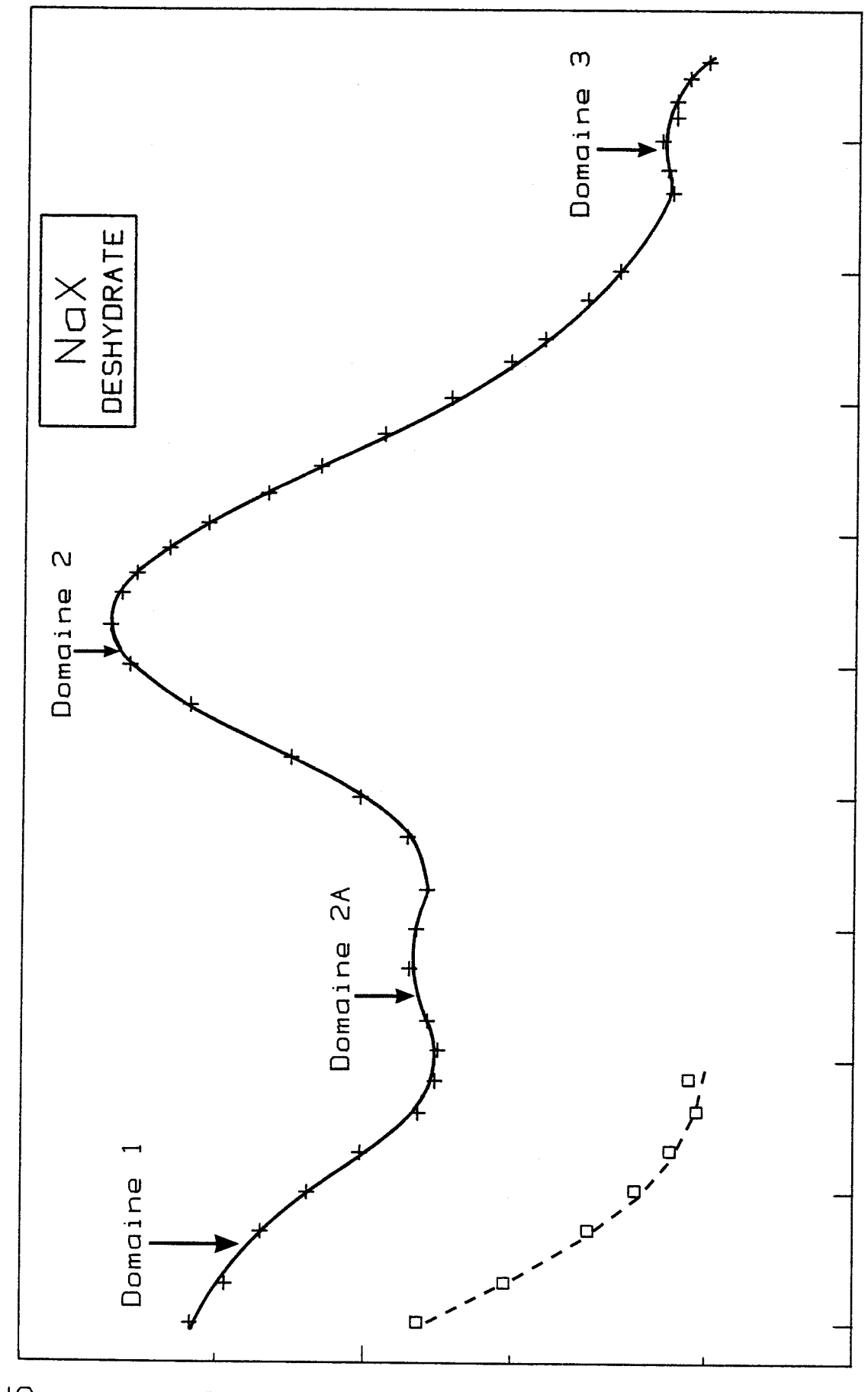


Figure 10: spectre diélectrique de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.18) provenant de LAPORTE -T = +25°C- (-□- -□-) allure du domaine 1 après malaxage

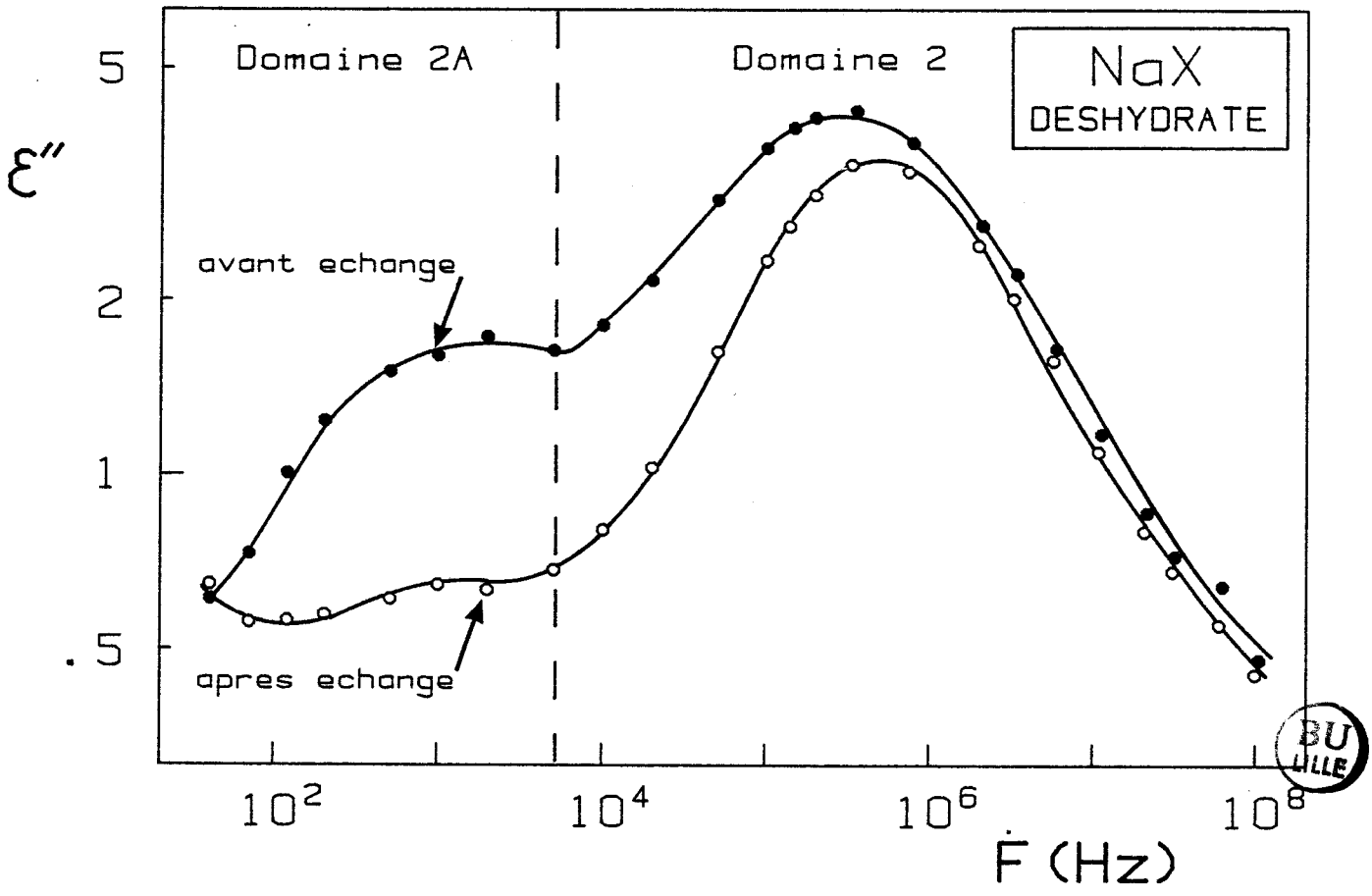


Figure 11: spectres diélectriques d'une zéolithe NaX provenant de UNION CARBIDE : avant et après échange par NaCℓ
T = +25°C

d) Domaine 3 : il se situe en général dans la partie haute fréquence. Il a une amplitude faible vis-à-vis du domaine 2 et une distribution importante. On peut donc considérer dans notre étude que son influence sur le domaine 2 est en première approximation négligeable. Ce domaine a pour origine la présence d'hydrogène qui donne lieu à 2 mécanismes de polarisation[2]:

- l'orientation d'hydroxyles qui peuvent exister en tant que défauts en faible quantité ou dans une zéolithe contenant des protons,
- la rupture de liaisons hydrogène dans une zéolithe contenant de l'eau.

L'eau adsorbée dans une zéolithe a d'ailleurs un comportement très différent de celui de l'eau libre. Nous consacrerons le chapitre 4 à l'étude de ce problème.

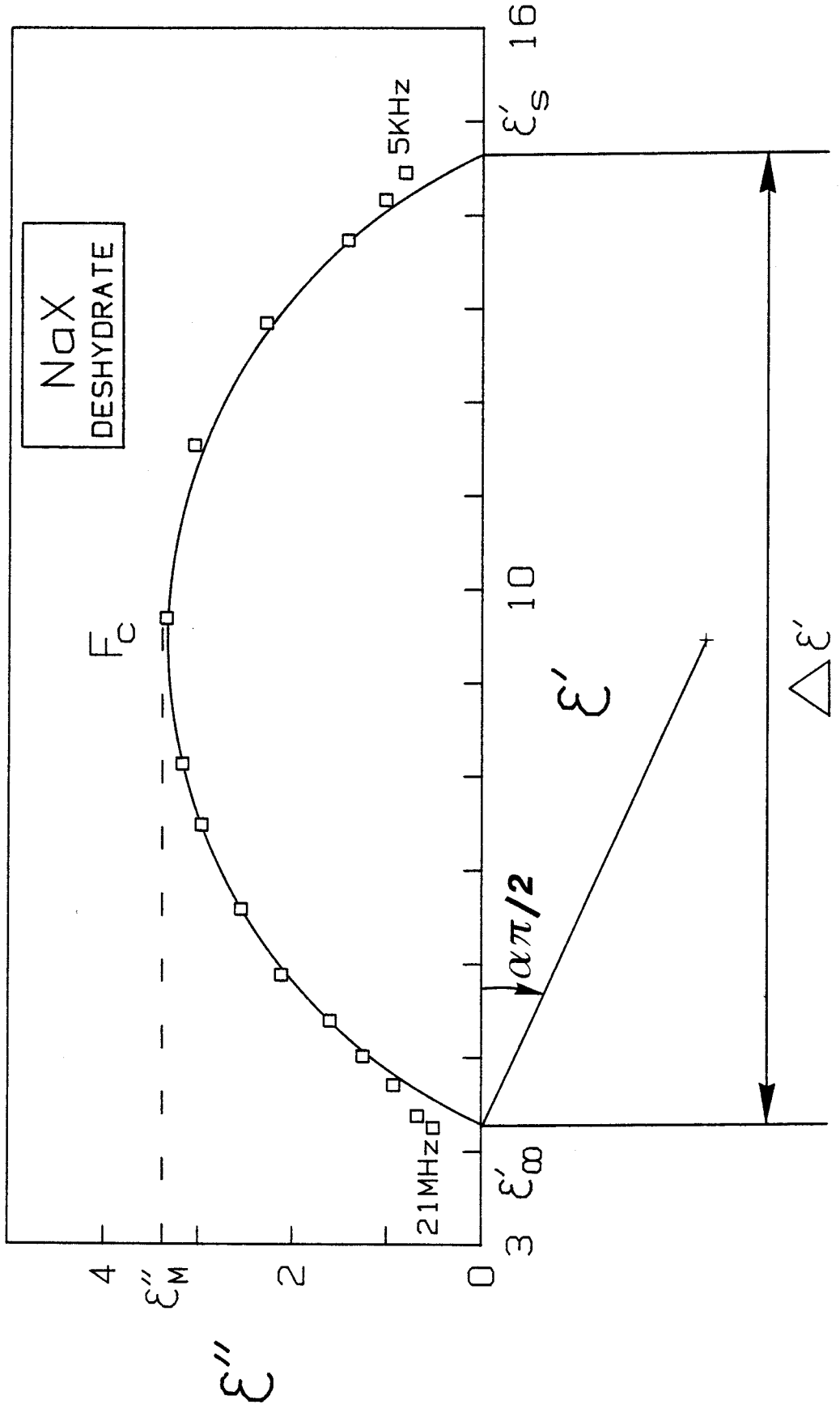


Figure 12: diagramme de Cole et Cole de la zéolithe NaX (Si/Aℓ= 1.18) provenant de LAPORTE
T = +25°C

BU LILLE

2.2.3. - INFLUENCE DE L'ENROBANT SUR LE DOMAINE 2

Nous avons rappelé au début de ce chapitre et montré (cf. figure 10) que le principal avantage de l'enrobage de la zéolithe est de pouvoir observer le domaine moyenne fréquence non déformé par des effets diélectriques "parasites". Néanmoins, cette technique soulève 2 questions importantes car le volume de zéolithe utilisé est minoritaire par rapport au volume de l'enrobant :
i) à partir des spectres relevés, est-il possible de connaître les propriétés électriques intrinsèque d'un polyscristal de zéolithe ?

ii) les variations des grandeurs F_C, E_A, α et $\Delta\varepsilon'$ en fonction d'un paramètre physico-chimique, observées sur des zéolithes enrobées reflètent-elles celles au niveau des zéolithes non enrobées ?
Il est clair que la réponse à la deuxième question ne pourra être donnée que si l'on sait répondre à la première.
Aussi, pour répondre à cette question à la fois expérimentalement et théoriquement, une étude détaillée a été faite au Laboratoire par D. BENADDA[3] sous notre direction. Nous ne ferons ici que reprendre les principales conclusions tirées de ce travail.

Tout d'abord, il a montré que parmi les nombreuses formules de mélange établies en régime statique dans la littérature, c'est celle de H. LOOYENGA[13] qu'il fallait étendre en régime dynamique dans le cas où Θ est inférieur à 0.35, ce qui est notre cas[14]. Ceci permet de répondre à la première question en écrivant cette loi sous la forme :

$$\varepsilon_Z^* = \left[\frac{\varepsilon_M^{*\frac{1}{3}} - (1-\Theta)\,\varepsilon_E'^{\frac{1}{3}}}{\Theta} \right]^3 \qquad (7)$$

avec $\varepsilon_M^* = \varepsilon_M' - j\varepsilon_M''$ = permittivité complexe du mélange zéolithe + enrobant

ε_E' = permittivité réelle de l'enrobant

$$\Theta = \frac{\text{volume zéolithe}}{\text{volume zéolithe + volume enrobant}}$$

$\varepsilon_Z^* = \varepsilon_Z' - j\varepsilon_Z''$ = permittivité complexe de la zéolithe polycristalline compacte ($\Theta = 1$)

Les composantes de la permittivité complexe de la zéolithe compacte peuvent être déterminées par la formule (7) de manière numérique à l'aide d'un micro-calculateur.

	F_c	α	$\Delta\varepsilon'$
NaX enrobée $\theta = 0.33$	300 kHz	0.63	10
NaX compacte $\theta = 1$	220 kHz	0.56	77

Tableau 6

En ce qui concerne la deuxième question, D. BENADDA a montré que toutes les grandeurs caractérisant le domaine moyenne fréquence sont affectées du fait de l'enrobage. L'enrobage a pour effet d'augmenter F_c et α mais cet effet est faible car à peine supérieur à celui des erreurs de mesures.
Par contre, son effet est prépondérant sur l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ qui est réduite de façon sensible. Ainsi, par exemple nous donnons dans le tableau 6 les valeurs déterminées par P. TABOURIER[8] pour les grandeurs F_c, α et $\Delta\varepsilon'$ du domaine 2 d'une zéolithe NaX enrobée et compacte:
Dès lors, en utilisant la loi de Looyenga, on peut répondre à la deuxième question : pour F_c et α on peut admettre en première approximation que leurs variations (en fonction d'un paramètre physico-chimique) observées sur une zéolithe enrobée reflètent celles au niveau de la zéolithe compacte. Il en est de même pour $\Delta\varepsilon'$: en effet, si on simule sur la zéolithe NaX enrobée[8] une diminution de 50 % de $\Delta\varepsilon'$ (de 10 à 5), on obtient une variation correspondante de 58 % au niveau de la zéolithe compacte (de 77 à 32).

Compte tenu des réponses affirmatives que nous pouvons faire aux 2 questions initialement posées, nous présenterons par la suite uniquement les spectres des zéolithes enrobées. Les variations des grandeurs F_c, E_A, α , $\Delta\varepsilon'$ que l'on pourra en déduire seront donc "*apparentes*". En considérant qu'elles reflètent celles au niveau des zéolithes compactes, on pourra donc, en première approximation, en tirer des conclusions semi-quantitatives.

2.2.4. - REPRODUCTIBILITE

Nous avons décrit § 2.1.4. la préparation d'un échantillon pour effectuer des mesures de permittivité. Compte tenu du nombre d'opérations que subit la zéolithe de départ, il est important de vérifier la reproductibilité des spectres diélectriques, et particulièrement celle du domaine 2.

Dans la préparation, deux phases sont susceptibles d'affecter la reproductibilité de façon importante : ce sont l'enrobage de la zéolithe et le remplissage de la cellule.

a) *Erreurs liées au remplissage* : Pour avoir l'erreur maximale commise, nous nous sommes placés dans des conditions limites, à savoir effectuer des mesures sur un même échantillon avec deux opérateurs différents ayant rempli des cellules différentes. Le résultat est que les erreurs dues au remplissage et aux appareils de mesure peuvent être estimées globalement à 4 % en ε' et 10 % en ε''.

b) *Erreurs liées à l'enrobage* : Pour avoir un ordre de grandeur de ces erreurs, on peut enrober un même échantillon avec des quantités différentes d'enrobant par ajout successif. Nous avons choisi 2 valeurs de Θ suffisamment différentes (0.3 et 0.217) pour que les erreurs dues au remplissage de la cellule ne soient pas prépondérantes. On observe alors que les paramètres ε''_M et $\Delta\varepsilon'$ sont affectés de façon importante, ce qui était attendu. $\Delta\varepsilon'$ passe ainsi de 8.8 pour $\Theta = 0.3$ à 5.6 pour $\Theta = 0.217$ soit une variation de 36 % pour une variation correspondante de 28 % de Θ . Or, nous déterminons la valeur du coefficient Θ de nos échantillons avec une précision meilleure que 1 %. C'est pourquoi les erreurs liées à l'enrobage sont surement négligeables vis-à-vis de celles dues au remplissage de la cellule.

c) *Précision sur F_C, E_A, α , $\Delta\varepsilon'$* : pour déterminer la précision sur les paramètres caractéristiques du domaine 2, nous avons préparé séparément différents échantillons à partir d'un lot de zéolithe NaX provenant de UNION CARBIDE (n° 13945). Bien que le nombre d'échantillons ne soit pas suffisant pour faire une étude statistique, on peut affirmer que la précision est de l'ordre de 10 % sur les paramètres $\Delta\varepsilon'$, α et E_A et 30 % sur F_C. Cette valeur qui peut paraître élevée vient du fait que F_C évolue exponentiellement en fonction de E_A.
Dans la suite du travail, nous nous intéresserons surtout aux variations des paramètres, ainsi pour F_C l'erreur sur sa détermination intervient de façon négligeable au niveau des variations qui peuvent être très grandes et atteindre 10^8 par exemple !

2.3 - INFORMATIONS APPORTEES PAR LES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DU DOMAINE 2

Des études antérieures effectuées au Laboratoire[2,8] ont montré qu'il était possible de relier les paramètres caractéristiques du domaine 2 à des grandeurs liées à la structure et aux cations des zéolithes.
A partir de cela, nous allons donner quelques applications directes qui ne nécessitent pas l'utilisation du modèle qui sera développé au chapitre suivant. Ces applications porteront sur 2 points : la cristallinité et la détection d'hétérogénéités.

2.3.1.-CRISTALLINITE

Nous allons considérer l'évolution de la cristallinité de quelques zéolithes X en fonction de différents types de calcinations.

2.3.1.1.-Destruction totale de la structure

Nous avons suivi l'évolution du domaine 2 en fonction de la température de dessication jusqu'à 900°C, pour la zéolithe NaX (UNION CARBIDE) calcinée en "lit mince" avec une montée en température de 1°C/mn (voir figure 13).
Nous donnons, figure 14, l'évolution correspondante de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ de ce domaine ainsi que la courbe de réhydratation de la zéolithe après calcination. On constate une diminution drastique de $\Delta\varepsilon'$ qui passe de 7 à 0 entre 800°C et 830°C. Ceci correspond à la destruction massive de la structure observée par D.W. BRECK[11] par A.T.G. et A.E.D. Elle entraîne une diminution de la capacité d'adsorption d'eau qui est tout à fait analogue à celle de $\Delta\varepsilon'$ (cf. figure 14).

2.3.1.2.-Destruction progressive de la structure

Il a été signalé dans la littérature[11] que des zéolithes pouvaient être moins stables thermiquement lorsqu'elles contiennent certains cations. Nous allons en donner deux exemples sur des zéolithes X calcinées pendant 24 heures à 400°C, température pourtant bien inférieure à celle de la destruction de NaX.

a) 1er cas : zéolithe RbNaX contenant 70 % de cations rubidium[15]

Nous donnons figure 15 les spectres diélectriques des échantillons calcinés à vitesse lente (1°C/mn) et rapide (15°C/mn).

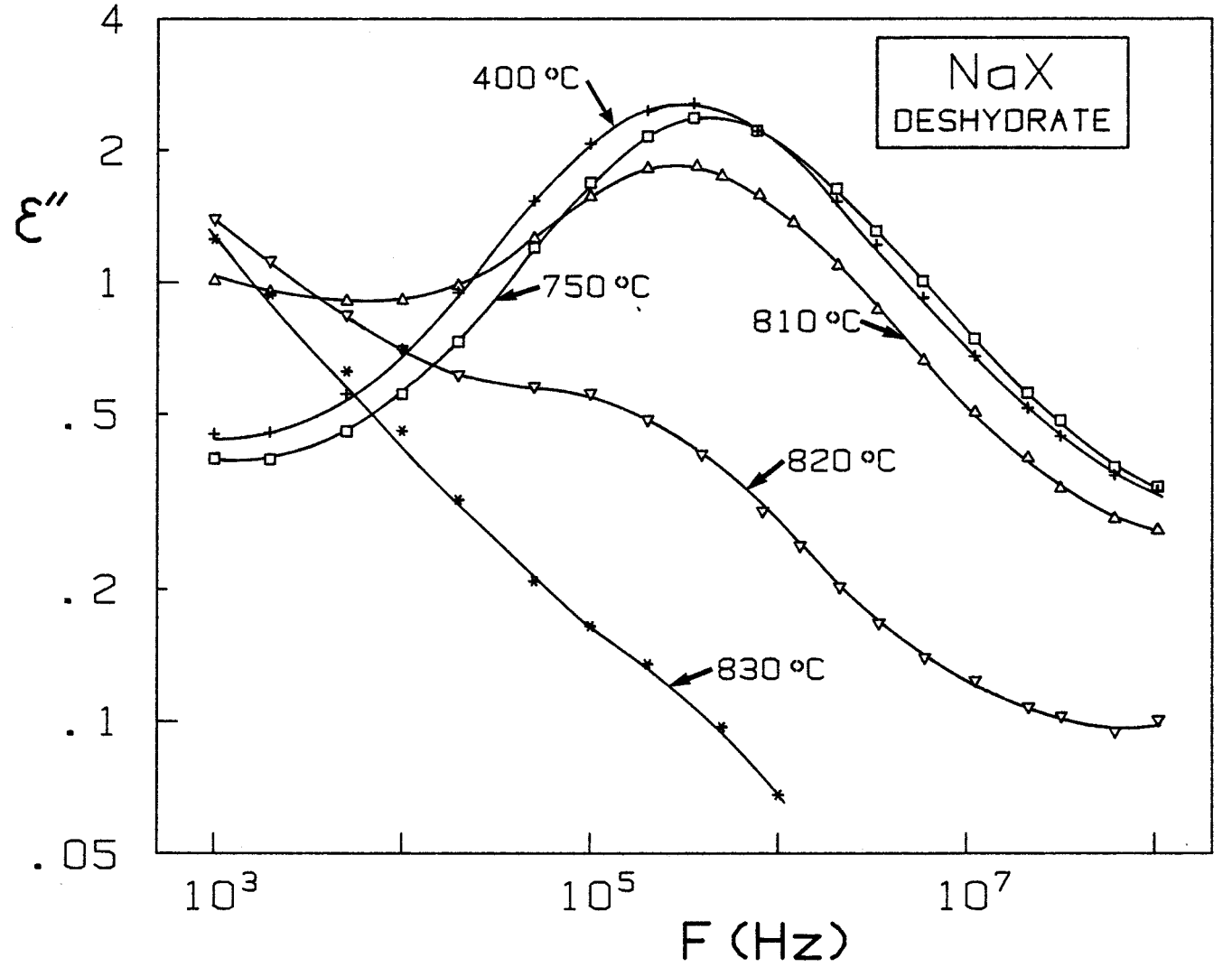


Figure 13: évolution du domaine 2 de la zéolithe NaX en fonction de la température de calcination -T = +25°C-

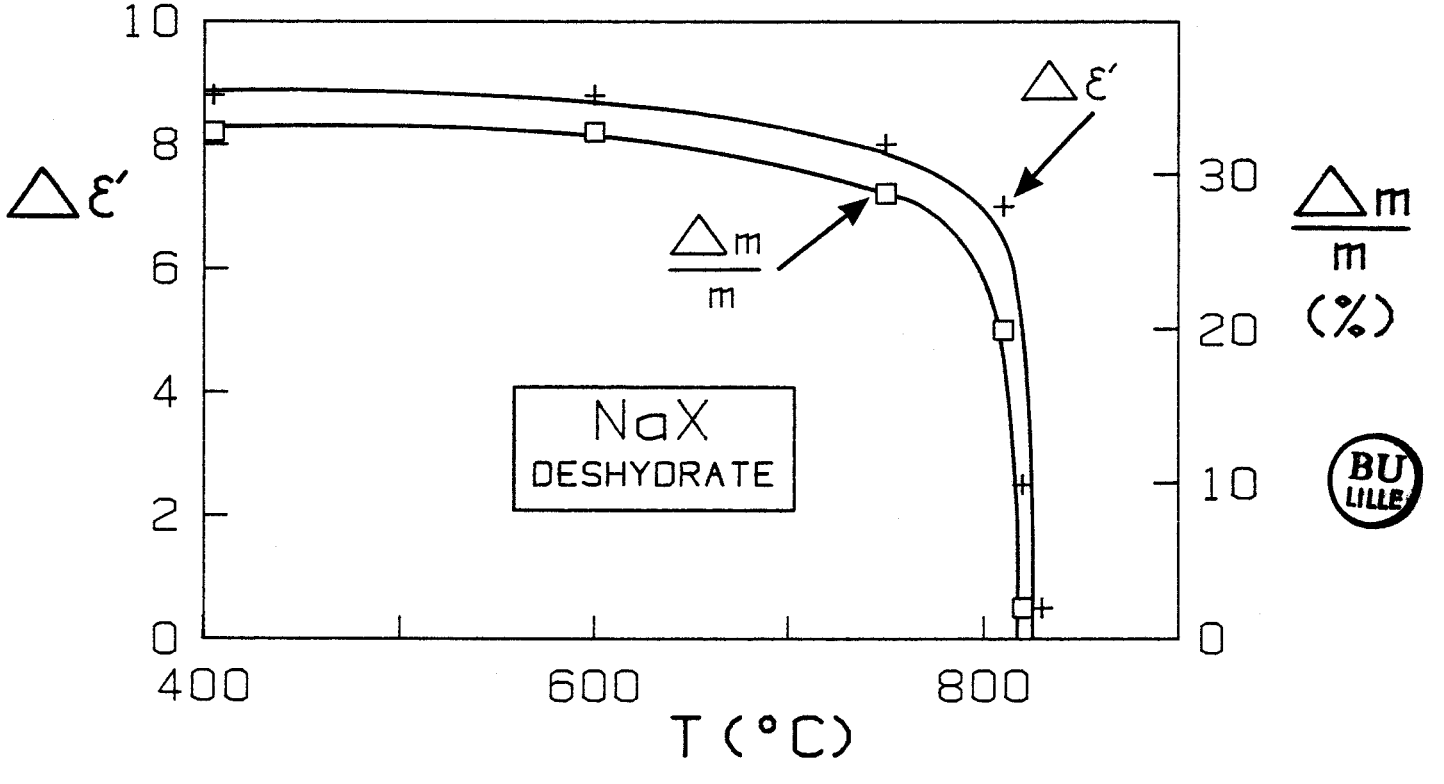


Figure 14: évolution de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ du domaine 2 et du taux d'hydratation $\frac{\Delta m}{m}$ de NaX en fonction de T_D

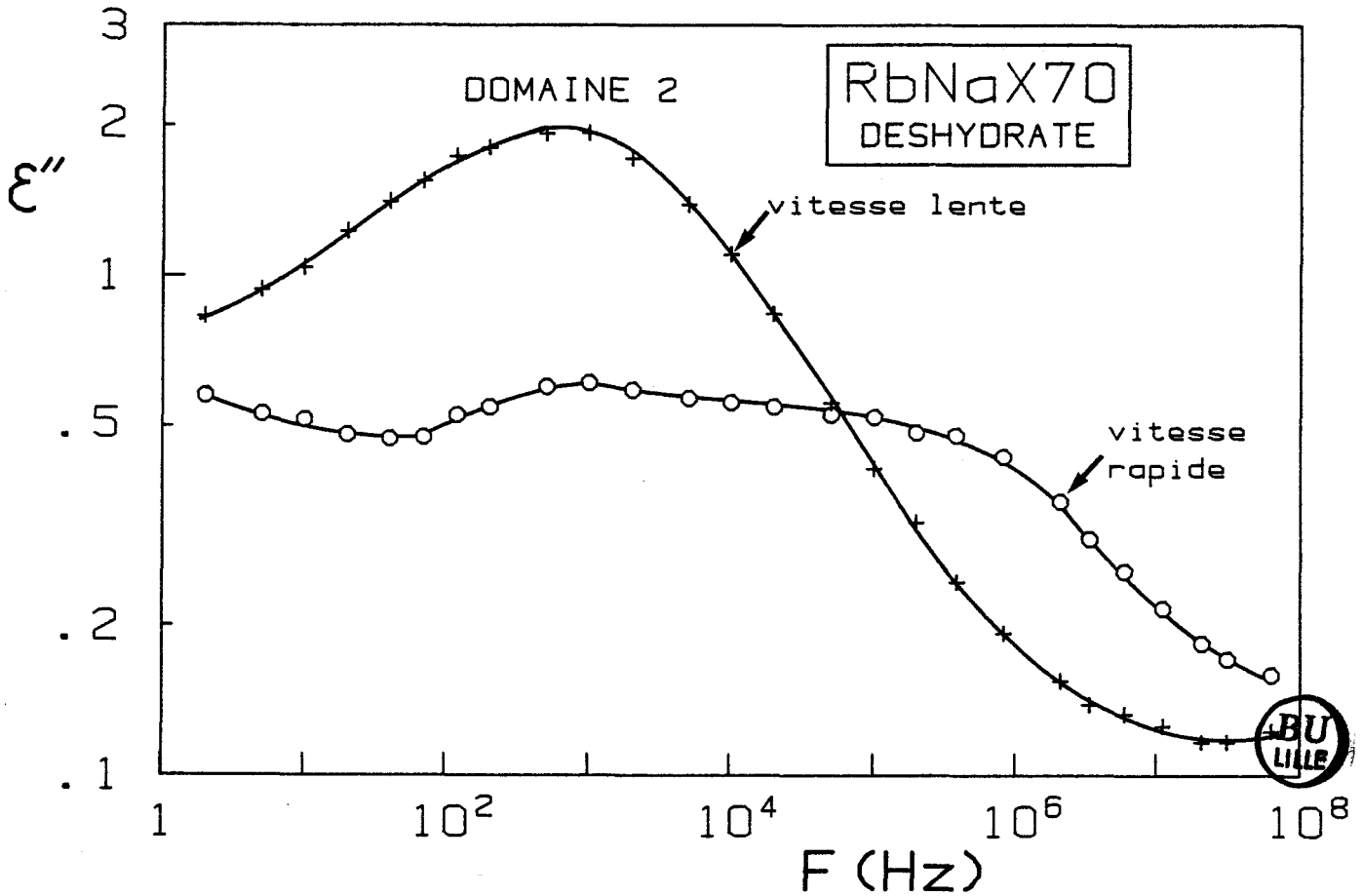


Figure 15: spectres diélectriques de la zéolithe RbNaX calcinée à 400°C à des vitesses de montée en température différentes. T = +25°C.

On constate que le domaine 2 de l'échantillon calciné avec une vitesse rapide est réduit à un plateau présentant une forte distribution en fréquences. La valeur de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ correspondante est de 4.5 environ alors qu'elle est de 10 pour l'échantillon calciné à vitesse lente. Ceci traduit une *destruction partielle* de la structure. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des mesures de diffraction de rayons X à l'Université de Louvain avec l'aide de W. MORTIER. D'après les spectres relevés (cf. figure 16), on peut effectivement constater une diminution drastique de l'amplitude des raies de BRAGG de RbNaX calciné à vitesse rapide, ce qui atteste de la *mauvaise cristallinité* de cet échantillon.

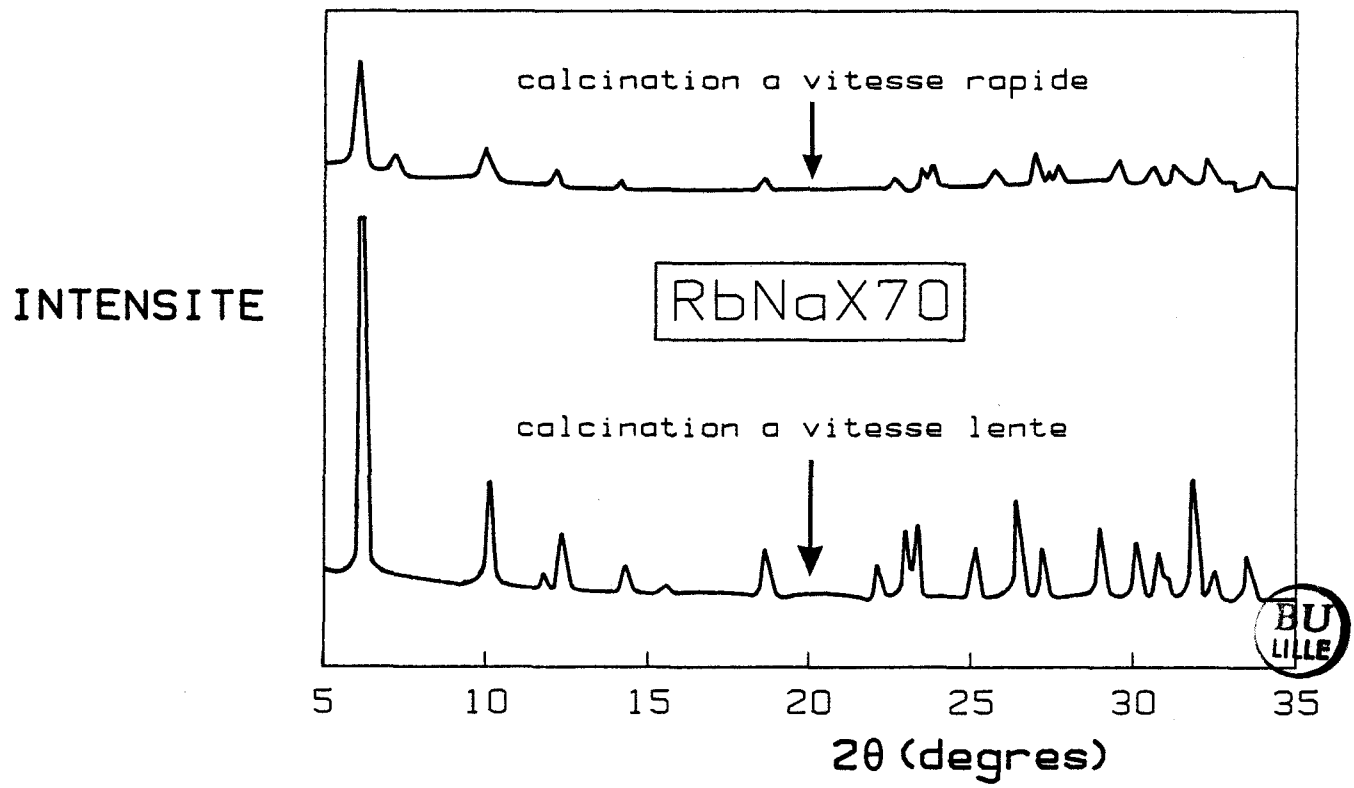


Figure 16: spectres de diffraction de rayons X de RbNaX70.

b) *2ème cas : zéolithes NaNiX contenant des cations nickel et sodium*

Nous avons calciné à vitesse lente (1°C/mn) jusqu'à 400°C des zéolithes NaNiX contenant des cations Ni^{2+} à différents taux jusqu'à la limite maximale d'échange de 71 %[16].

Les spectres diélectriques correspondants montrent une diminution progressive de $\Delta\varepsilon'$ depuis 8.8 jusque 5.7 environ (voir figure 17). Elle peut s'expliquer par une destruction locale, progressive de la structure liée à la calcination. Ceci a été détecté par diffraction de rayons X sur l'échantillon échangé à 71 %[17].

En conclusion, la relaxation diélectrique détecte sans ambiguité une perte de cristallinité totale ou progressive après calcination d'une zéolithe. Cette technique est sans doute plus sensible sur ce point que la diffraction de rayons X. De plus, on peut quantifier, en première approximation, la destruction partielle de structure en l'assimilant à la diminution de $\Delta\varepsilon'$.

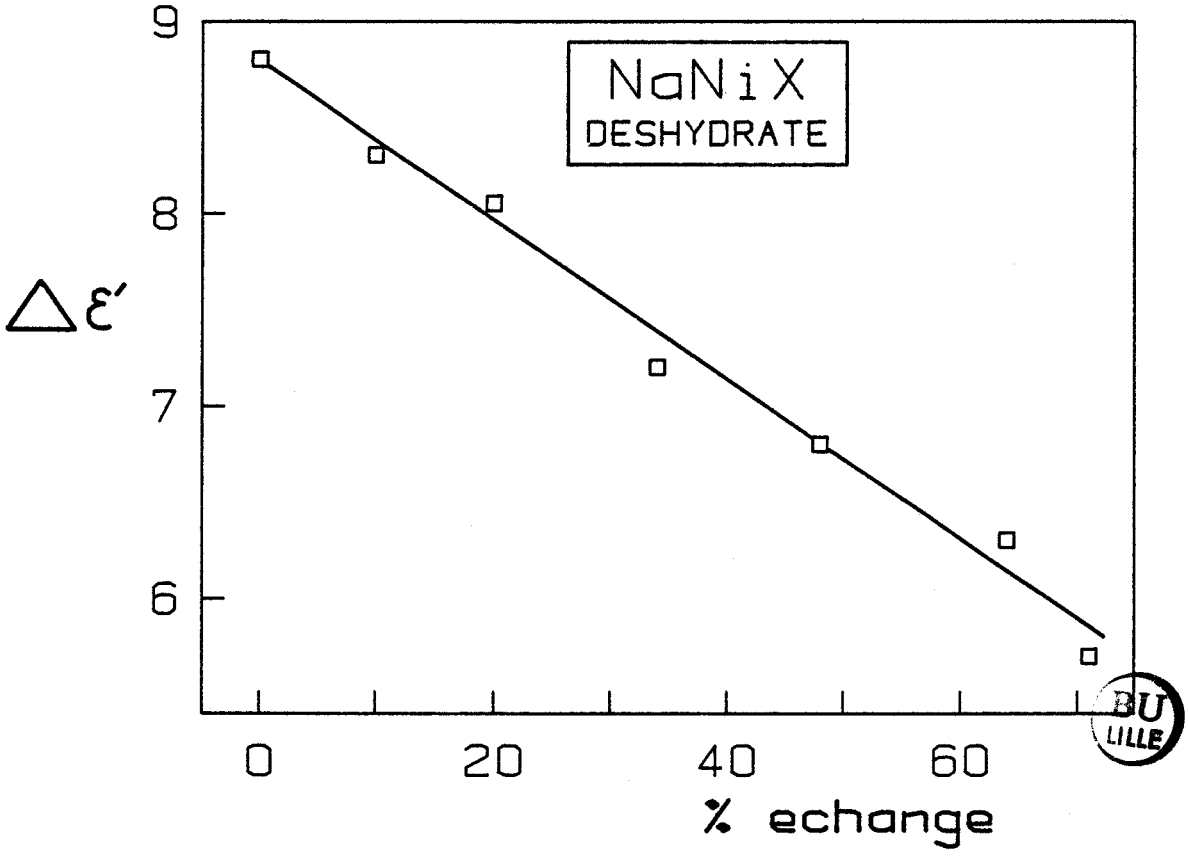


Figure 17: évolution de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ du domaine 2 des zéolithes NaNiX calcinées à 400°C à vitesse lente (1°C/mn)-T = +25°C-

2.3.2.- DETECTION D'HETEROGENEITES

Il est connu que les zéolithes comportent des hétérogénéités aux niveaux macroscopique et microscopique. La relaxation diélectrique peut détecter les hétérogénéités macroscopiques dues à la synthèse lorsque des zéolithes de types différents cristallisent simultanément. Nous donnons l'exemple typique des zéolithes A et X qui peut facilement être simulé et observé.

a) *Simulation d'hétérogénéités*

Nous avons tracé figure 18 les spectres diélectriques des zéolithes NaA et NaX que l'on peut considérer comme pures. On constate que les domaines 2 sont distincts car les fréquences critiques sont dans un rapport 10^3 environ. Nous avons effectué un mélange macroscopique des 2 échantillons :
- lorsque le mélange comporte 10 % de NaA par rapport au volume de NaX, on constate que l'amplitude du domaine 2 de cet échantillon diminue de façon mesurable vis-à-vis de celle de la zéolithe NaX de départ. On peut considérer dans ce cas qu'une hétérogénéité macroscopique de 10 % (en volume) est la valeur limite que l'on puisse détecter.

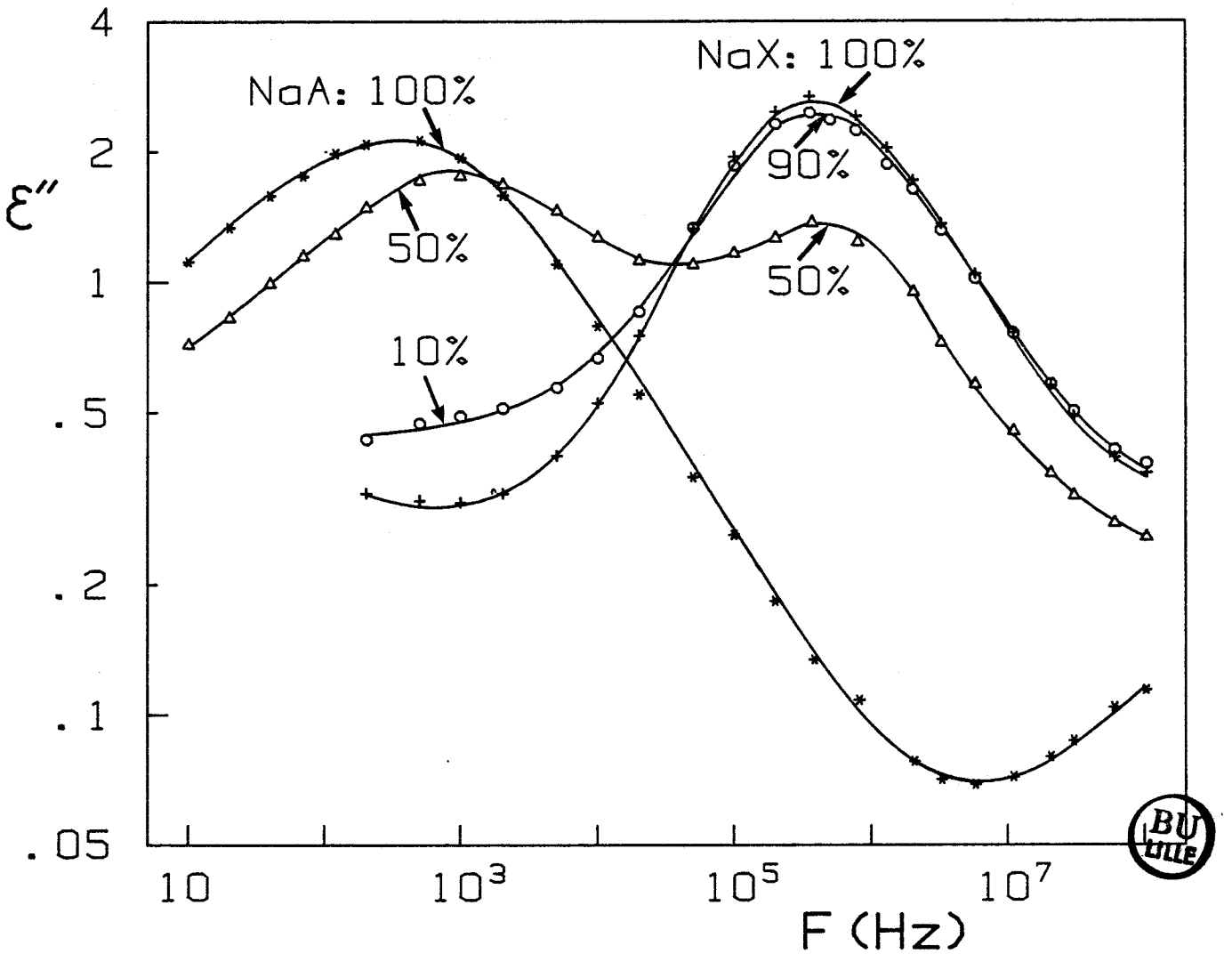


Figure 18: spectres diélectriques des zéolithes NaA, NaX et de leurs mélanges à 10 % et 50 % - T = +25°C-

Lorsque le mélange est fait à volume égal de zéolithes, on constate que le domaine 2 résultant présente 2 maximas à des fréquences critiques voisines de celles des zéolithes de départ. Par contre, les amplitudes de ces maximas sont réduites par rapport aux amplitudes initiales.

b) *Application*

Nous avons synthétisé la zéolithe NaX suivant la méthode de J.F. CHARNELL[18]. Le spectre diélectrique de cette zéolithe donné figure 19, montre l'existence de deux domaines 2, ce qui indique la présence de polycristaux de NaA en plus de ceux de NaX dans cet échantillon.

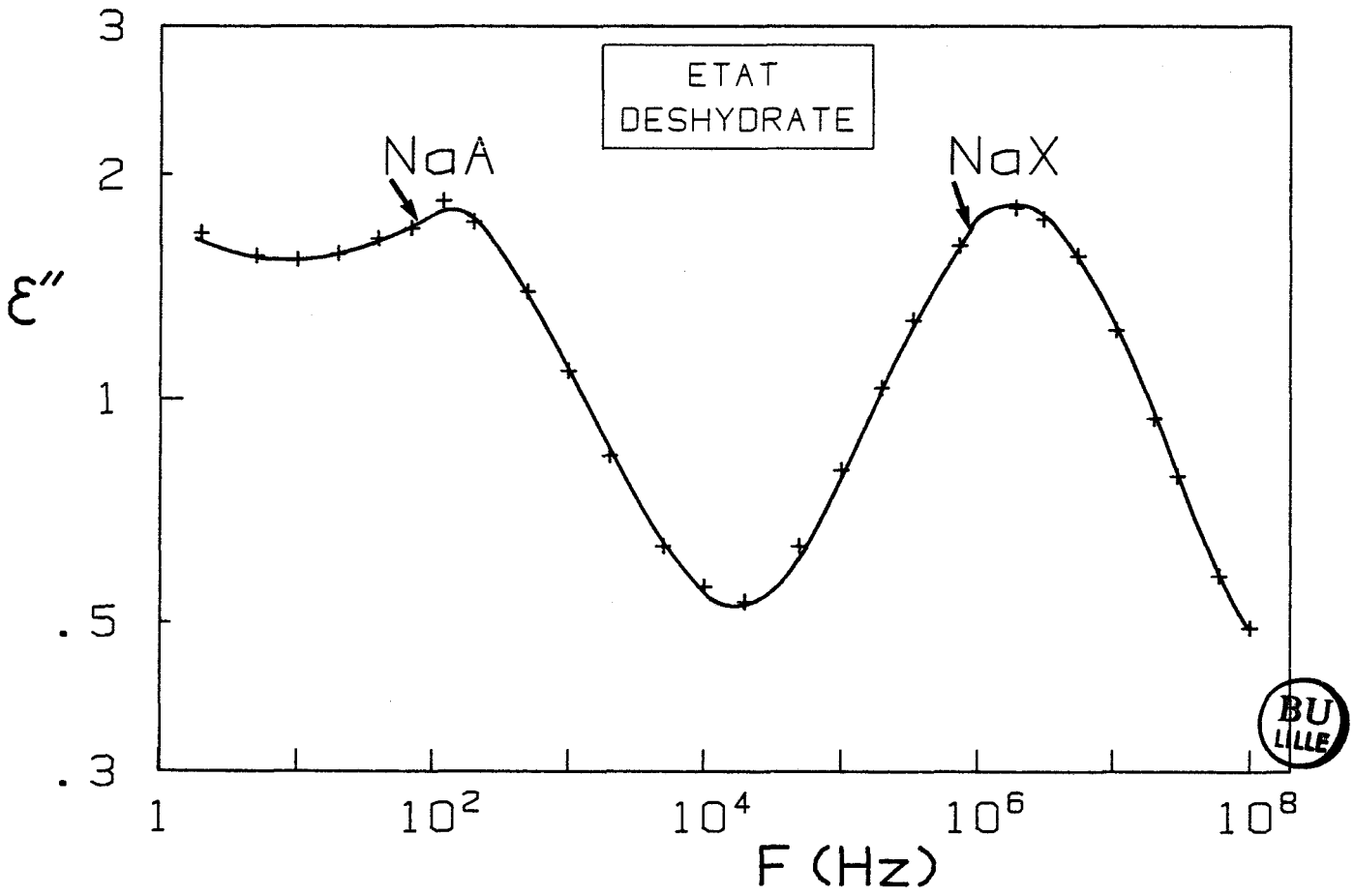


Figure 19: spectre diélectrique d'une zéolithe NaX synthétisée en laboratoire - T = +25°C -

On peut estimer d'après la simulation précédente que la synthèse a abouti aux zéolithes A et X en quantités égales. L'existence de 2 types de zéolithes dans cet échantillon a été confirmée par diffraction de rayons X par W. MORTIER. Notons dans ce cas que la relaxation diélectrique permet de quantifier directement le taux d'hétérogénéité.

c) *Critères de choix d'un lot de zéolithes*

Compte tenu des résultats précédents, il est possible d'établir des critères de choix d'une zéolithe parmi différents lots fabriqués industriellement, à partir des caractéristiques du domaine 2 :

- présenter un domaine 2 ayant un seul maximum,
- avoir l'amplitude de ce maximum la plus élevée,
- avoir la distribution en fréquences la plus faible.

Il est certain que la dernière condition est la plus importante, elle garantit le choix d'un échantillon homogène. Nous donnerons un exemple typique de choix au chapitre 5 (cf. figure 58) effectué parmi plusieurs lots de zéolithes NaY.

CHAPITRE 3 : INTERPRÉTATION DE LA RELAXATION DIÉLECTRIQUE DANS LES ZÉOLITHES AUX FRÉQUENCES INFERIEURES À 5 GHz.

Dans ce chapitre nous décrivons le modèle de TABOURIER-WACRENIER qui permet d'interpréter la relaxation diélectrique dans les zéolithes X. Nous montrons qu'il s'applique aussi à toutes les zéolithes que nous avons étudiées. De plus, nous pouvons proposer à partir de notre étude expérimentale, une interprétation générale sur l'origine de la distribution du domaine 2.

3.1.- MODELE DE TABOURIER-WACRENIER (T-W)

3.1.1.-MODELES ANTERIEURS

Comme nous l'avons rappelé au chapitre 1, § 1.3.2, le domaine de relaxation moyenne fréquence a été attribué par tous les auteurs à des sauts de cations. Lorsqu'on regarde en détail les types de sauts possibles (dans un même site, entre sites différents, sauts corrélés ou non) ces auteurs ne sont plus d'accord entre eux. A notre avis, 2 raisons essentielles sont à l'origine de ces désaccords :

- les résultats expérimentaux portaient sur un nombre trop limité de zéolithes,
- les mesures effectuées sur des échantillons comprimés ne permettent pas en général d'observer la partie basse fréquence du domaine. Ainsi, la distribution n'est pas obtenue, or cette grandeur est essentielle pour les interprétations.

De plus, il n'y a pas accord non plus sur le "dipôle élémentaire" à l'origine du domaine 2. Il semble que jusque 1976, il y ait eu un consensus sur le "dipôle élémentaire" constitué par la charge positive d'un cation et la charge négative portée par un tétraèdre $A\ell O_4^-$. C'est à cette époque que R.A. SCHOONHEYDT et Coll.[1] proposent pour expliquer la polarisation électrique observée sur les zéolithes X et Y hydratées, de considérer non pas un dipôle associé à un seul cation mais plutôt un moment dipolaire global par bloc sodalite.
En 1980, R.A. SCHOONHEYDT[2] étend ce modèle au cas des faujasites déshydratées, étudiées à haute température (> 250°C). Les mouvements collectifs des cations des blocs sodalites entrainent, d'après cet auteur, une modification de ce moment dipolaire qui serait à l'origine du domaine de relaxation observé.
P. TABOURIER[3] a montré récemment que la relaxation basse température (T < 100°C) dans les zéolithes X déshydratées pouvait s'interpréter par des mouvements collectifs des cations, non seulement dans les blocs sodalites, mais aussi dans les grandes cavités. Il a mis au point le modèle que nous allons utiliser dans ce travail : ce modèle est basé sur le formalisme développé par J.M. WACRENIER[4]. Aussi, nous l'appelons TABOURIER-WACRENIER (T-W).

3.1.2.-MISE EN EVIDENCE DE LA CORRELATION DES MOUVEMENTS DE CATIONS DANS LES ZEOLITHES X A CATIONS RUBIDIUM

La corrélation des mouvementsde cations a été montrée par P. TABOURIER et Coll.[5] sur la zéolithe de type X dont les cations Na^+ sont échangés par des cations Rb^+ soit partiellement à 50 % (RbNaX 50) soit fortement à 70 % (RbNaX 70). Lorsqu'il n'y a que des cations Na^+, on observe un domaine 2 ayant une fréquence critique de 300 kHz environ (cf. figure 20). Lorsque les cations Rb^+ sont majoritaires, on obtient un domaine 2 dont la fréquence critique est voisine de 500 Hz. Lorsque les cations Na^+ et Rb^+ sont en même nombre, on a aussi un domaine unique dont la fréquence critique est intermédiaire entre les deux précédentes, vers 10 kHz. Pour comprendre ceci il faut admettre que les mouvements des cations sont fortement corrélés. Dans le cas contraire, on aurait obtenu un domaine présentant 2 maxima : l'un en basse fréquence ($F < 1$ kHz) correspondant aux cations Rb^+ et l'autre en haute fréquence ($F > 100$ kHz) correspondant aux cations Na^+.

Nous montrerons ultérieurement dans ce chapitre (§ 3.3.2) que l'on peut généraliser le résultat obtenu avec la zéolithe X à cations sodium et rubidium à d'autres types de cations et aussi à d'autres types de zéolithes. P. TABOURIER[3] a pu évaluer la distance de corrélation "δ" sur laquelle un cation exerce son influence. Sans entrer dans le détail de cette détermination, on peut rappeler qu'elle est basée, du point de vue expérimental, sur l'échange à faible taux (de 0 à 16 %) des cations sodium de la zéolithe NaX par des cations cuivre. Ceci a permis à l'auteur de déterminer le taux d'échange pour lequel les cations cuivre commençaient à "perturber" les cations sodium. A partir du nombre correspondant de cations cuivre par maille cristalline, il déduit que la sphère d'influence d'un cation a un rayon "δ" de l'ordre de 8 Å. Il a aussi montré que cette valeur est indépendante du type de cation divalent ou trivalent présent (Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{3+}...).

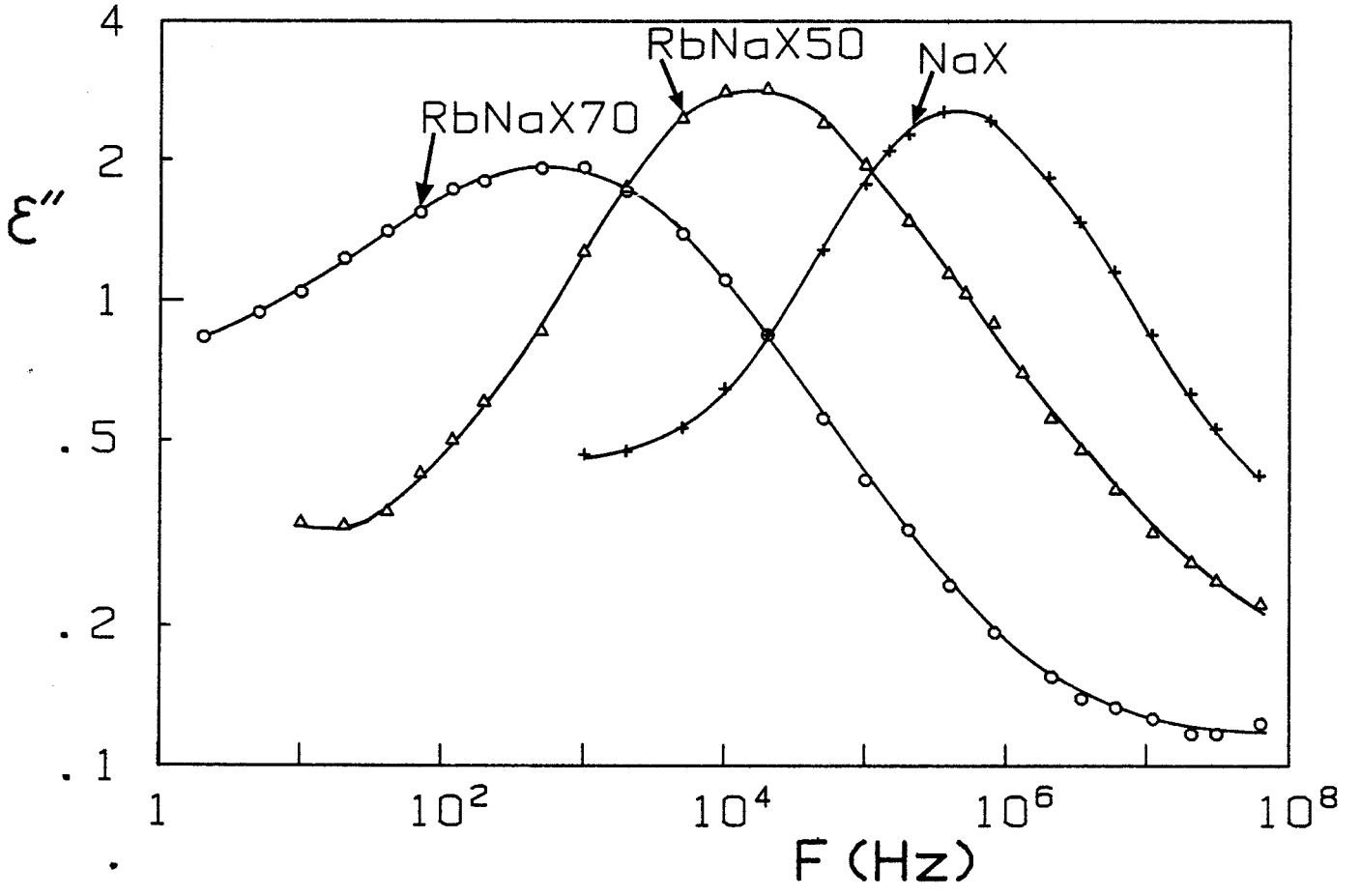


Figure 20: spectres diélectriques des zéolithes NaX, RbNaX50 et RbNaX70 déshydratées à 400°C. T = +25°C. D'après P. TABOURIER et Coll.[5].

BU LILLE

3.1.3.-MODELE DE RELAXATION PAR TRANSITION POLYCATIONIQUE

Pour essayer d'expliquer l'effet de corrélation, P. TABOURIER[3] a testé des modèles utilisant la théorie du champ local moyen ou la relaxation s'opère par sauts d'un seul cation à la fois (transition monocationique). En fait, ces modèles s'avèrent incapables de rendre compte des effets de corrélation observés. Aussi, l'auteur émet l'hypothèse de l'existence de fluctuations importantes du champ local l'amenant à renoncer au concept de champ local moyen. La relaxation diélectrique s'explique alors par l'existence de mouvements corrélés de plusieurs cations appelés transitions polycationiques. Ces mouvements corrélés sont confinés dans une région du diélectrique d'extension "δ" appelée "système élémentaire de cations". Ils entrainent la réorientation du moment dipolaire (supposé non nul) de ce système élémentaire. Il faut noter que la durée de vie d'un système élémentaire est très brève vis-à-vis de celle d'une configuration d'équilibre de la région en question. Aussi, à un instant donné, seule une partie des cations de la

zéolithe est en réarrangement, les autres étant dans des états stables.

Soulignons que c'est seulement dans la phase de réarrangement que les cations ont un comportement collectif. Ceci est dû au fait qu'à ce moment les interactions répulsives "cation-cation" deviennent prépondérantes vis-à-vis des interactions attractives "cation-réseau". Ces dernières sont par contre prédominantes dans les configurations d'équilibres. Au bout d'un temps suffisamment long, typiquement l'inverse de la fréquence critique du domaine 2, on peut considérer que l'ensemble des cations de la zéolithe aura participé au moins à une transition polycationique. Ces transitions ont lieu sous l'effet de perturbations thermiques et s'effectuent entre 2 configurations d'équilibres stables par l'intermédiaire d'états excités instables. La différence d'énergie entre les états fondamentaux et les états transitoires est en première approximation l'énergie d'activation E_A du domaine 2.

On peut représenter ce modèle par un diagramme de bandes énergétiques (cf. figure 21) avec la bande des états fondamentaux d'énergie ΔE_F, la bande interdite et le bas de la bande des états excités.

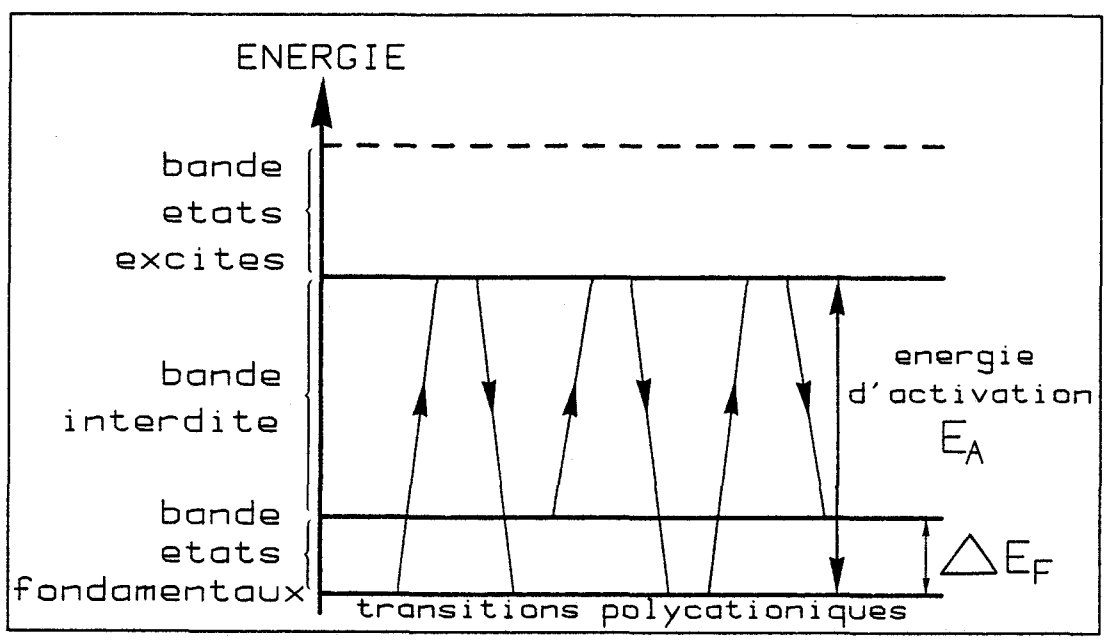


Figure 21: diagramme énergétique pour les différents états accessibles aux cations.

Dans le modèle de TABOURIER-WACRENIER, l'interprétation des paramètres caractéristiques du domaine 2 à savoir F_C, E_A et $\Delta\varepsilon'$ est différente de celle dans le modèle de sauts de cations non corrélés. Nous rappelons, tableau 7, leurs différentes significations dans les 2 modèles. Le paramètre de distribution α sera considéré ultérieurement dans ce chapitre.

	Modèle de sauts de cations non corrélés	Modèle TABOURIER-WACRENIER
F_C	nombre moyen de sauts de cations effectués par seconde	nombre moyen de transitions polycationiques effectuées par seconde
E_A	barrière de potentiel que doit franchir un cation pour effectuer un saut	énergie nécessaire à un ensemble de cations pour effectuer une transition
$\Delta\varepsilon'$	$\sim CN_0 < \mu^2 >$ C = nombre cations par maille cristalline N_0 = nombre total de mailles par unité de volume $\vec{\mu}$ = moment dipolaire associé à un cation	$\sim N' < \mu'^2 >$ N' = nombre total de systèmes élémentaires par unité de volume $\vec{\mu}'$ = moment dipolaire associé à une configuration d'équilibre contenant n cations

BU LILLE

Tableau 7 : Signification des paramètres caractéristiques du domaine 2 dans les 2 modèles de relaxation diélectrique.

3-2- APPLICATION DU MODELE T-W AUX CAS DES ZEOLITHES A,X,Y,M,ZSM5

3.2.1.-MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET COOPERATIF DES MOUVEMENTS DE CATIONS DANS LES ZEOLITHES A ET X

Nous avons rappelé au paragraphe précédent comment la corrélation des mouvements de cations a été mise en évidence dans la zéolithe NaX contenant des cations rubidium. Nous avons voulu savoir si ce résultat était un cas particulier ou pouvait être généralisé. Aussi, nous avons entrepris une étude systématique en effectuant sur la zéolithe NaX des échanges à des taux intermédiaires voisins de 50 % par différents types de cations : monovalents, divalents, trivalents. Nous avons aussi étendu notre étude à un autre type de zéolithe : la zéolithe NaA.

a) Cas des zéolithes X à cations monovalents

Nous avons effectué des échanges partiels des cations sodium de la zéolithe NaX par les cations suivants : Li^+, K^+, Ag^+, Cs^+, $T\ell^+$. Les spectres diélectriques (cf. figure 22) de ces échantillons traités dans les conditions standard montrent un même comportement que dans le cas de Rb^+. On constate en effet dans tous les cas l'existence d'un seul domaine 2 dont la distribution est cependant plus importante que celle de la zéolithe NaX de départ.

Nous donnons dans le tableau 8 les valeurs des fréquences critiques des zéolithes échangées à un taux voisin de 50 % et aussi celles des zéolithes totalement échangées (sauf avec Cs^+ car on n'arrive pas à faire un échange total avec ce cation[6]). On constate que les valeurs de fréquence critique varient suivant le type de cation et de plus la fréquence critique d'une zéolithe partiellement échangée n'est pas nécessairement comprise entre celle de NaX et celle de cette zéolithe complètement échangée. Par conséquent, le paramètre fréquence critique ne peut pas servir uniquement pour établir l'existence du phénomène de corrélation, il faut aussi considérer l'allure du domaine 2.

En effet, dans le cas où des mouvements corrélés existent, on doit observer UN SEUL domaine 2, plus ou moins distribué, alors que dans le cas contraire, le domaine 2 est dédoublé.

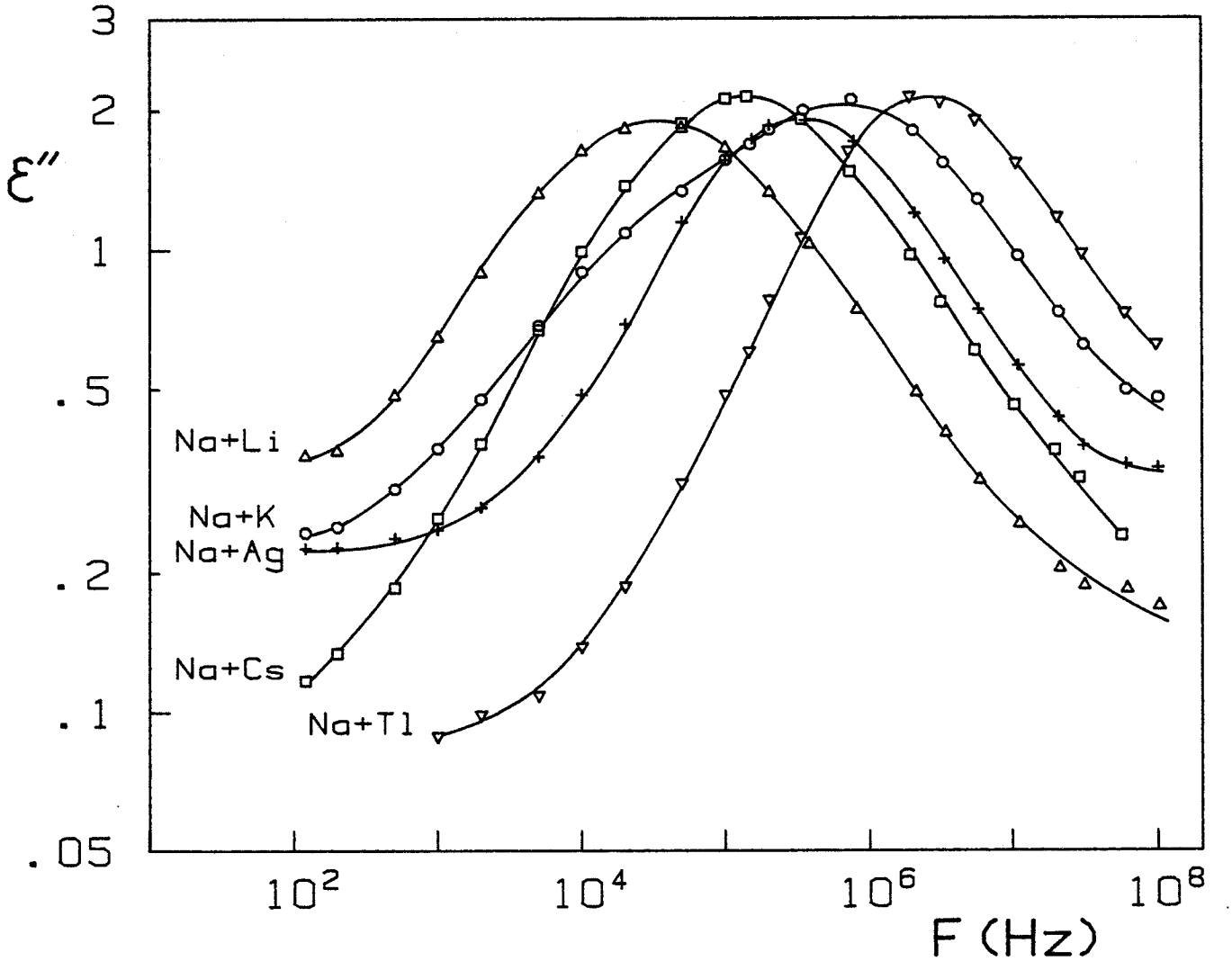


Figure 22: domaine 2 des zéolithes déshydratées à 400°C et contenant 2 types de cations monovalents. T = +25°C.

cations	Na	Na+Ag	Na+Li	Na+K	Na+Tl	Ag	Li	K	Tl
F_c en KHz	400	300	40	700	2.10^3	35	70	250	2.10^4

Tableau 8 : Valeurs des fréquences critiques du domaine 2 des zéolithes X contenant 1 ou 2 types de cations monovalents - T = + 25°C.

BU LILLE

b) *Cas des zéolithes X à cations divalents et trivalents*

Nous avons effectué des échanges intermédiaires avec les cations divalents Ni^{2+} et Ca^{2+} et les cations trivalents Ce^{3+} et La^{3+}.
Les échantillons échangés fortement ne sont pas présentés car à l'état déshydraté, leur domaine 2 se situe TOUJOURS à des fréquences inférieures à 1 Hz. Pour les différents échantillons échangés à 50 %, les spectres sont analogues et montrent comme dans tous les cas précédents l'existence de corrélations dans les mouvements des cations. Nous donnons, figure 23, un exemple de spectre obtenu avec Ni^{2+} et Ce^{3+}. On constate qu'ils présentent des distributions voisines ce qui montre que l'effet de corrélation monovalents-divalents d'une part et monovalents-trivalents d'autre part est voisin en première approximation.

Nous avons aussi considéré le cas où la zéolithe contient 3 types de cations : monovalents (Na^+), divalents (Ni^{2+}) et trivalents (Ce^{3+}). Pour obtenir cette zéolithe, nous avons échangé les cations Na^+ à 50 % environ de 3 façons différentes : soit en une opération par échange simultané, soit en deux opérations par échanges successifs. Dans les 3 cas on obtient un seul domaine dont nous donnons un exemple (obtenu par échange successif par Ni^{2+} puis Ce^{3+}) figure 23.

Cet exemple, de la situation la plus complexe possible en ce qui concerne la répartition des cations, nous permet d'affirmer que les mouvements des cations sont corrélés dans toutes les zéolithes X.

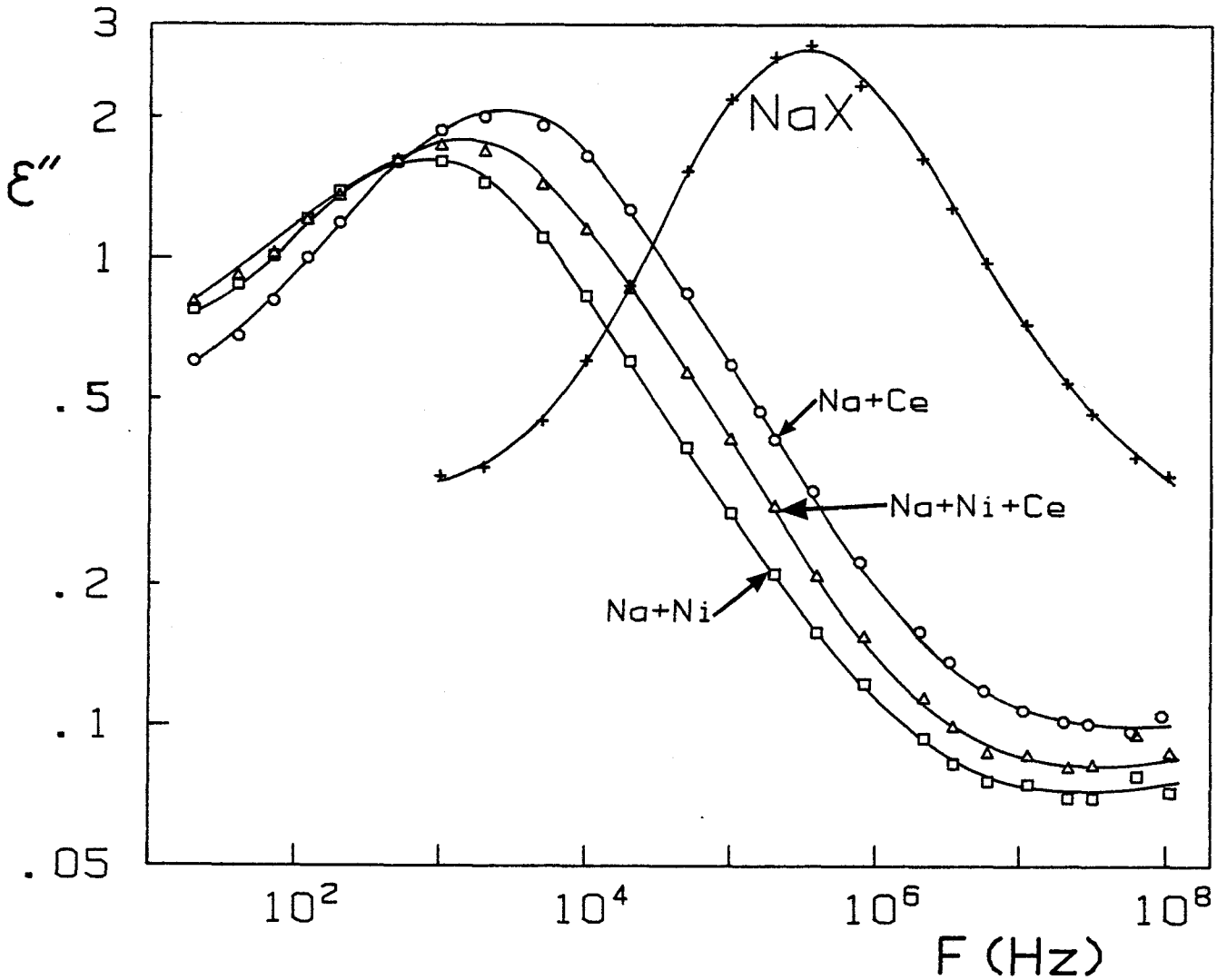


Figure 23: domaine 2 des zéolithes X déshydratées à 400°C et contenant 2 ou 3 types de cations (Na^+, Ni^{2+}, Ce^{3+}). T = +25°C.

BU LILLE

c) *Cas de la zéolithe A à cations monovalents*

Il est difficile de faire une étude analogue à celle entreprise sur les zéolithes X car les autres types de zéolithes étudiées dans ce travail A, Y, M et ZSM5 présentent un domaine 2 en basse fréquence (cf. § 3.2.2.). Néanmoins, nous avons considéré le cas le moins défavorable : celui de la zéolithe NaA. Pour que l'étude soit significative, il faut que le domaine 2 de la zéolithe fortement échangée soit suffisamment décalé par rapport à celui de la zéolithe de départ. Ce n'est pas le cas avec les cations Li^+, K^+ et Ag^+ [8], et finalement seul le cation Rb^+ satisfait cette condition. Nous présentons, figure 24, les spectres des zéolithes NaA et RbNaA50 (contenant 50 % de cations Rb^+ et 50 % de cations Na^+). On observe pour RbNaA50 le maximum du domaine 2 et la partie haute fréquence de ce domaine.

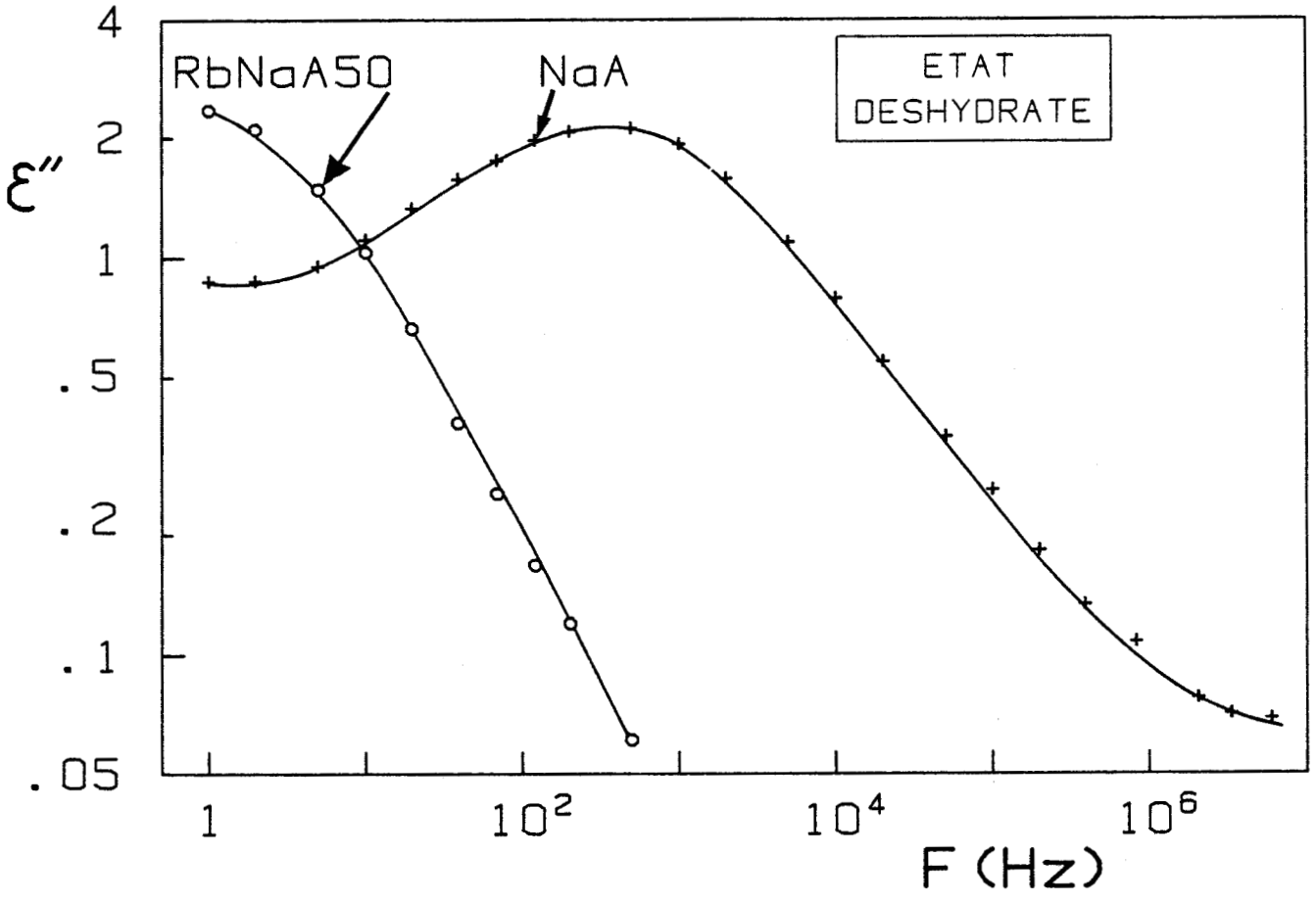
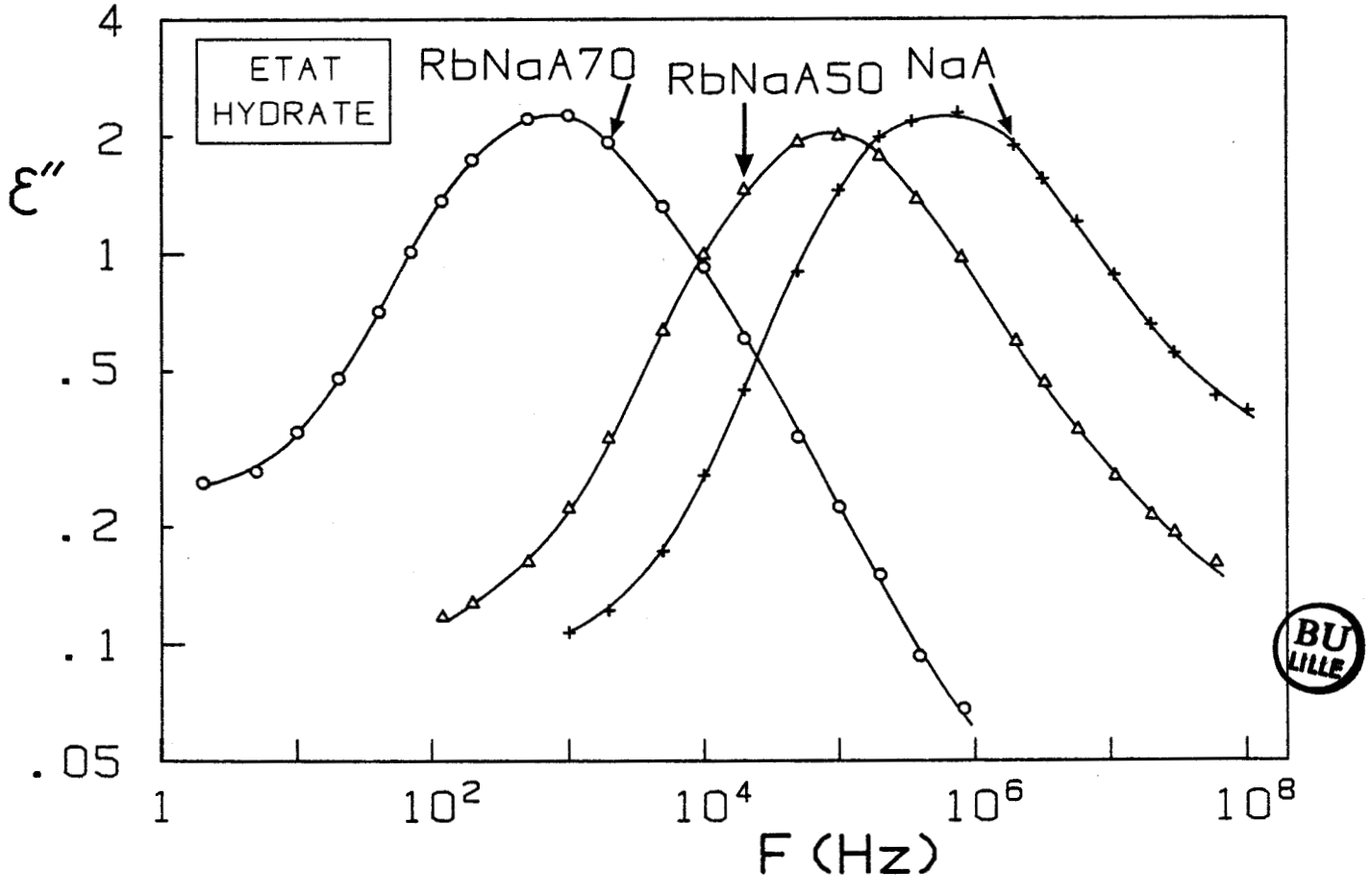


Figure 24: domaine 2 des zéolithes NaA et RbNaA50 déshydratées à 400°C. T = +25°C.



BU LILLE

Figure 25: domaine 2 des zéolithes NaA, RbNaA50 et RbNaA70 hydratées à 5 H_2O/cavité. T = +25°C.

Pour observer l'allure complète du domaine 2, nous avons réhydraté légèrement cette zéolithe. Nous avons aussi réhydraté au même taux (5 H_2O/cavité) la zéolithe NaA ainsi que la zéolithe RbNa70 qui contient 70 % de cations Rb^+. On peut admettre[5] que la présence d'eau près des cations tend à diminuer les corrélations entre cations. Malgré cet effet défavorable, on observe (cf. figure 25) que RbNaA50 présente un seul domaine qui est situé entre ceux de NaA et RbNa70.

Ainsi, cette étude, bien que limitée, met en évidence l'effet de corrélations entre les mouvements des cations dans les zéolithes A.

d) Conclusions

Nous avons montré expérimentalement sur une quinzaine de zéolithes A et X que les sauts des cations sont corrélés dans un volume élémentaire de l'échantillon. D'après les travaux de P. TABOURIER[3], on peut considérer que ce volume élémentaire est de l'ordre de 2000 $\mathring{A}^3$. Nous avons vu aussi que dans ce volume élémentaire, une configuration d'équilibre de cations a une durée de vie qui varie suivant la composition chimique de la zéolithe : typiquement entre 10^{-1}S et 10^{-9} S. Enfin, comme l'amplitude du domaine 2 varie peu quel que soit le ou les types de cations présents dans une zéolithe donnée, ceci montre que la valeur du moment dipolaire associé à une configuration de cations est en première approximation indépendante de la nature des cations de cette configuration.

3.2.2.-ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES DES ZEOLITHES NaA, NaX, NaY, NaM et NaZSM5

a) Considérations générales

Pour savoir si les mouvements des cations sont corrélés dans toutes les zéolithes, il faudrait effectuer une étude analogue à celle que nous venons de décrire ce qui n'est pas possible lorsque les zéolithes présentent, à l'état déshydraté, un domaine 2 situé en trop basse fréquence (typiquement inférieure à 1 kHz). Néanmoins pour chercher une réponse à ce problème, nous allons considérer des zéolithes qui contiennent au moins 2 cations dans un volume élémentaire de 2000 $\mathring{A}^3$ pour que des mouvements collectifs puissent exister. Ceci est réalisé avec les zéolithes NaY (Si/Aℓ # 2,4), NaM (Si/Aℓ# 6) et NaZSM5 (Si/Aℓ # 22) qui en contiennent respectivement 7,5 et 2 environ.

Pour vérifier que le modèle TABOURIER-WACRENIER s'applique, il faudra considérer 2 points :
i) que le domaine 2 est unique lorsque la zéolithe est à l'état déshydraté ou réhydraté ;
ii) que l'amplitude de ce domaine n'est pas proportionnelle au nombre de cations par unité de volume, contrairement au modèle de sauts de cations indépendants.
Signalons à ce propos que le volume élémentaire des zéolithes NaY, NaM et NaZSM5 est probablement supérieur à 2000 $\mathring{A}^3$. En effet, comme le nombre de charges électriques diminue dans ces zéolithes, l'effet d'écran électrostatique créé par ces charges est plus faible ce qui augmente d'autant la distance de corrélation sur laquelle un cation exerce son influence. Cependant, ce volume élémentaire nous étant a priori inconnu, nous conservons la valeur de 2000 $\mathring{A}^3$ comme étant celle d'un volume élémentaire minimal.

b) *Spectres diélectriques de NaA, NaX et NaY*

Nous rappelons, figure 26, l'allure des spectres diélectriques des zéolithes NaA et NaX relevés à 25°C et donnons aussi celui de NaY à l'état déshydraté. On observe pour ce dernier, seulement une partie du domaine 2, l'autre étant situé en dehors de la gamme de mesure. Lorsqu'on réhydrate la zéolithe NaY, on constate alors l'existence d'un domaine 2 unique d'amplitude analogue à celle de NaX, ce qui vérifie que les mouvements des cations sont aussi corrélés dans la zéolithe NaY.

De plus, le spectre de la zéolithe NaY est important car il permet de tester le modèle théorique de polarisation par sauts de cations indépendants. En effet, ce modèle prévoit que l'amplitude du domaine 2 est proportionnelle au nombre C de cations par maille cristalline, au nombre total N_o de mailles et au moment dipolaire moyen $\langle\mu^2\rangle$ associé à un cation (cf. tableau 7). Or, les zéolithes NaX et NaY ayant la même structure cristalline, ont la même valeur pour N_o mais par contre C est égal à 86 pour NaX contre 56 pour NaY. On devrait donc observer une diminution de 35 % environ de l'amplitude de NaY par rapport à celle de NaX étant entendu que $\langle\mu^2\rangle$ est voisin dans les 2 zéolithes. En fait, le spectre expérimental ne montre pas cette variation puisque l'amplitude du domaine 2 de NaY est voisine de celle de NaX. Par conséquent, le modèle de sauts de cations indépendants ne peut pas expliquer les résultats obtenus avec la zéolithe NaY. Par contre, ceux-ci ne sont pas en opposition avec le modèle de mouvements collectifs de cations de TABOURIER-WACRENIER.

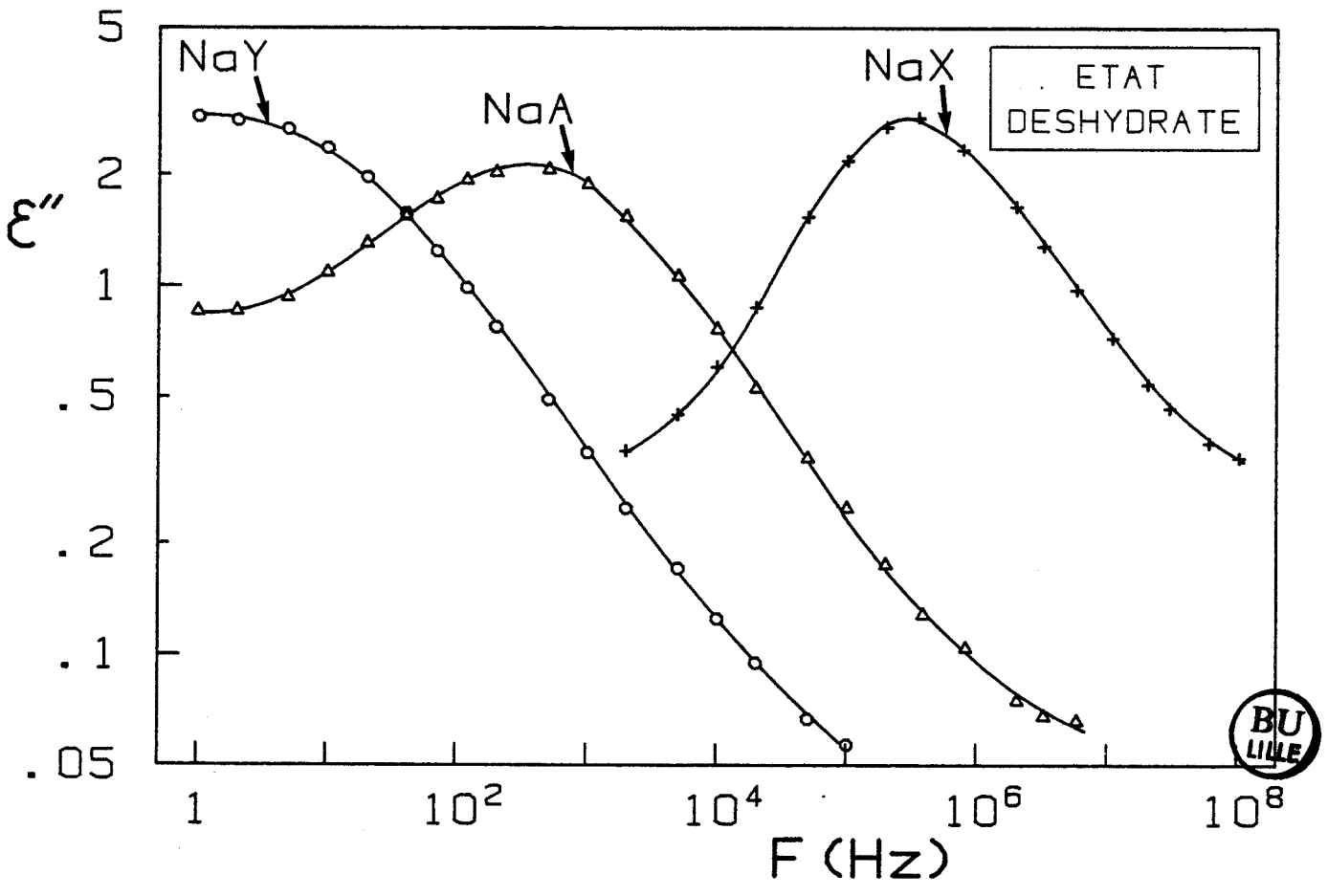


Figure 26: domaine 2 des zéolithes NaA, NaX et NaY déshydratées à 400°C. T = +25°C.

c) *Spectres diélectriques de NaM et NaZSM5*

Nous donnons, figure 27, les spectres diélectriques relevés à +25°C pour ces deux zéolithes. Ils montrent l'existence pour chacune des zéolithes d'un domaine 2 d'amplitude élevée ce qui permet de penser que dans NaM et NaZSM5 les sauts de cations sont aussi corrélés.

Notons que la fréquence critique et la distribution des domaines est voisine pour les 2 zéolithes ce qui est probablement fortuit. On peut remarquer que l'amplitude du domaine 2 de NaZSM5 est analogue en première approximation à celle des zéolithes NaA, NaX et NaY. Par contre, l'amplitude de NaM leur est supérieure. A partir de ces 2 amplitudes, il est possible d'évaluer le moment dipolaire d'un système élémentaire et en déduire le moment dipolaire moyen associé à un cation comme l'a fait P. TABOURIER[3] pour la zéolithe NaX. Ce calcul est semi-quantitatif compte tenu ici des approximations effectuées en particulier sur la taille du volume élémentaire.

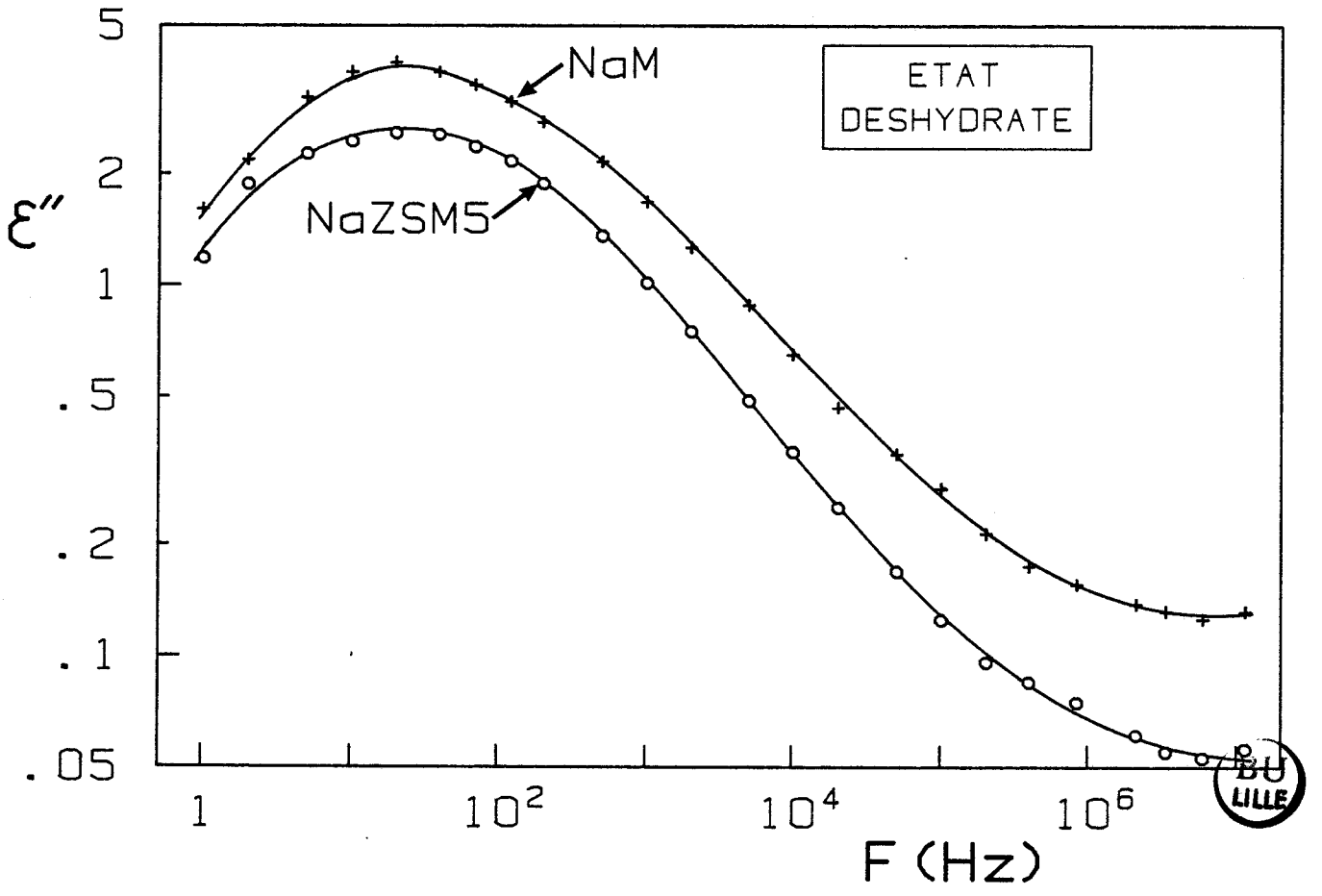


Figure 27: domaine 2 des zéolithes NaM et NaZSM5 déshydratées à 400°C. T = 25°C.

Il permet cependant de trouver une limite maximale pour le moment dipolaire associé à un cation à savoir 7 D pour NaM et 18 D pour NaZSM5. Ces deux valeurs sont d'ailleurs compatibles avec les données cristallographiques puisque 1 D est le moment dipolaire entre deux charges électriques élémentaires séparées par 0.2 Å .

Signalons qu'il serait intéressant du point de vue diélectrique d'effectuer des mesures sur des zéolithes NaZSM5 dont le rapport Si/Aℓ est nettement supérieur à 20 car alors les mouvements des cations pourraient ne plus être corrélés. On devrait observer dans ce cas, d'après le modèle TABOURIER-WACRENIER, une diminution importante de l'amplitude du domaine 2 ce qui permettrait alors de déterminer la limite de détection par relaxation diélectrique des mouvements de cations dans les zéolithes.

3.3.- INTERPRETATION DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE 2

3.3.1.- HYPOTHESES ANTERIEURES

Pour expliquer l'importante distribution en fréquences du domaine 2 de toutes les zéolithes étudiées, P. TABOURIER [3] a été amené à envisager 2 hypothèses.

a) Hypothèse 1 : distribution des énergies des configurations de cations

Dans le modèle T-W, les configurations d'équilibres accessibles aux cations n'ont pas toutes la même énergie mais plutôt une distribution d'énergies situées dans une bande de valeur ΔE_F (cf. figure 21). Ces énergies sont reliées aux temps de relaxation du domaine 2 par un facteur de BOLTZMANN dans la formule $\tau = \tau_0 e^{Ei/kT}$ où E_i est la différence d'énergie entre un état fondamental et un état excité par lequel passe une transition polycationique. En considérant, en première approximation, que seules "comptent" les transitions passant par l'état excité d'énergie la plus basse, on voit donc qu'il y aura, au moins, autant de temps de relaxation que d'états fondamentaux d'énergie E_i. Cependant, P. TABOURIER[3] a montré que cette hypothèse ne pouvait pas, à elle seule, expliquer l'importante distribution du domaine 2 des zéolithes. C'est pourquoi, il a proposé une autre hypothèse que nous allons rappeler et discuter.

b) Hypothèse 2 : hétérogénéité du rapport Si/Aℓ

Cette hypothèse est basée sur des mesures récentes faites par de nombreux auteurs[9,10,11] par RMN du solide à haute résolution. Cette technique de mesure a permis de mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités de la structure au niveau de l'environnement des atomes de silicium et d'aluminium. Ainsi par exemple dans les zéolithes X et Y un atome de silicium est entouré par 4 atomes ayant les 5 combinaisons possibles depuis (0 Aℓ, 4Si) jusque (4 Aℓ, 0 Si). La répartition spatiale de ces hétérogénéités ne peut pas être donnée par cette technique ni à l'échelle d'une maille cristalline, ni a fortiori à celle d'un monocristal. Cet effet ne peut pas non plus être détecté par relaxation diélectrique au niveau d'un seul atome car il porte sur une distance beaucoup trop petite par rapport à la distance de corrélation "δ". Par contre comme "δ" est un peu supérieure à la taille d'un bloc sodalite, on peut penser mettre en évidence, par relaxation diélectrique, les hétérogénéités de la répartition des atomes Si et Aℓ dans ces blocs.
En effet, d'après J. KLINOWSKI et Coll.[12] les blocs sodalites (à partir desquels on peut reconstituer les zéolithes X et Y) ont des rapports Si/Aℓ

variables. Sachant qu'un bloc sodalite contient au total 24 atomes de silicium et d'aluminium, 7 types de blocs sodalites peuvent se trouver dans les zéolithes X et Y avec des compositions variant de (12 Si, 12 Aℓ) à (18 Si, 6 Aℓ) Soit Si/Aℓ = 1,1.18, 1.4, 1.67, 2, 2.43 et 3. Les blocs doivent donc comporter des cations dont le nombre et la position varient d'un bloc à l'autre, ce qui donne naissance à des configurations d'équilibres de cations différentes.
P. TABOURIER[3] interprète la distribution du domaine 2 de la zéolithe NaX (Si/Aℓ # 1.18) à partir de la recomposition de ce domaine en 3 D.E.N.D., en attribuant le 1er D.E.N.D. aux blocs de rapport Si/Aℓ = 1, le 2ème aux blocs 1.18 et le 3ème aux blocs de rapport 1.4.
Nous ne développerons pas plus ce point ici et discutons maintenant la validité de cette hypothèse.

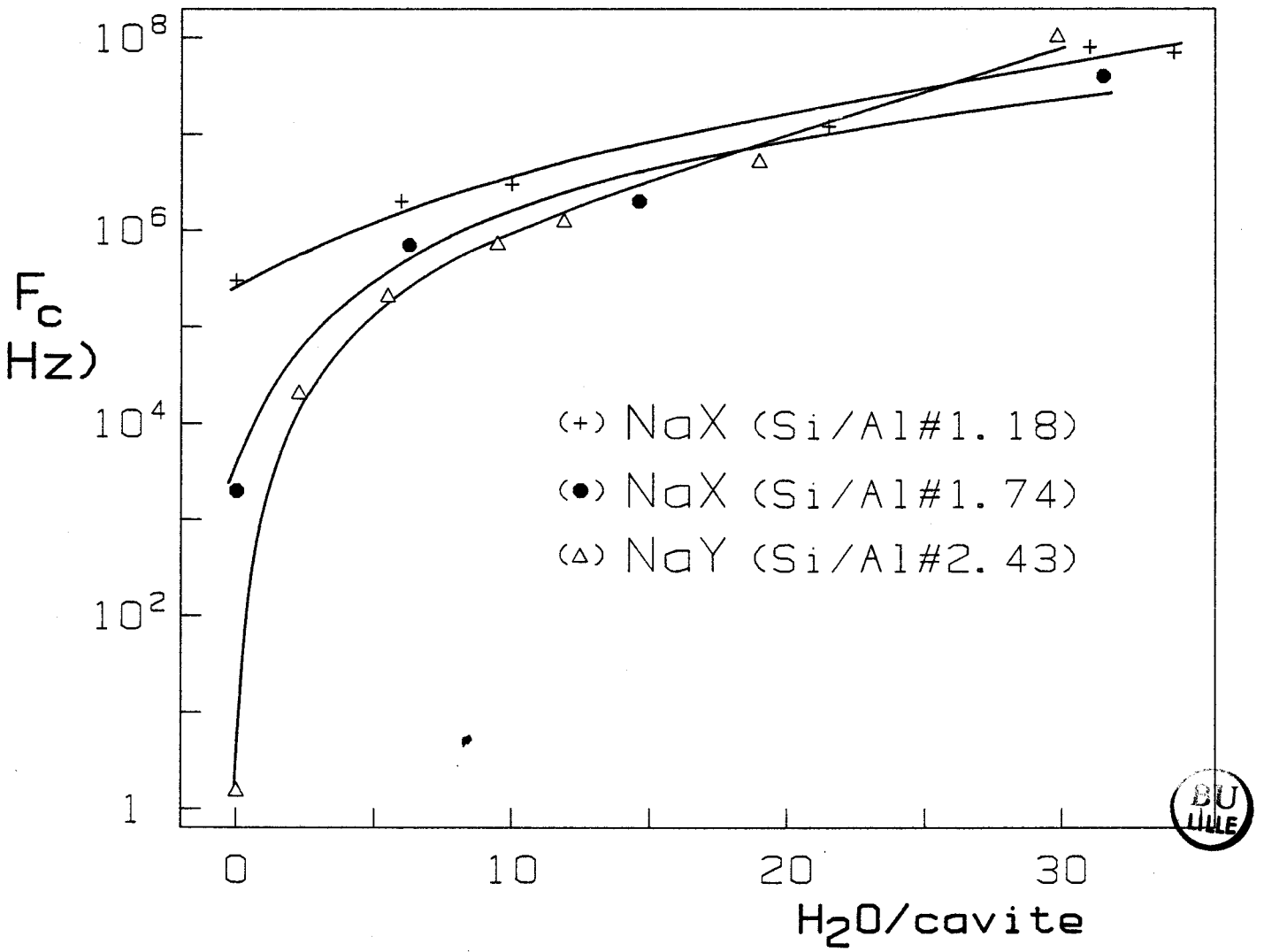
3.3.2.-DISCUSSION DE L'HYPOTHESE DE L'HETEROGENEITE DU RAPPORT Si/Aℓ

Nous avons voulu vérifier la validité de la deuxième hypothèse en effectuant une étude expérimentale détaillée sur les zéolithes NaA, NaX et NaY.

a) *Considérations sur les zéolithes X et Y*

Nous avons utilisé pour cette étude 3 faujasites de rapports Si/Aℓ valant respectivement 1.18, 1.74 et 2.43. L'influence du rapport Si/Aℓ se traduit sur les échantillons deshydratés par une diminution drastique de la fréquence critique lorsque Si/Aℓ augmente. Ainsi, on passe de 3.10^5 Hz pour Si/Aℓ # 1.18 à 1.5 Hz pour Si/Aℓ # 2.43 (cf. figure 28). Ceci confirme donc que des rapports Si/Aℓ différents donnent lieu à des temps de relaxation différents.

Nous avons hydraté ces zéolithes à différents taux jusqu'à la saturation. On peut constater (cf. figure 28) que pour les 3 faujasites la fréquence critique augmente avec le taux d'hydratation. Ceci s'explique par l'effet d'écran électrostatique exercé par les molécules d'eau entre les cations et le réseau cristallin. Mais ce qui nous intéresse ici ce sont les taux d'hydratations supérieurs à 10 molécules par cavité (m/c) car alors les fréquences critiques deviennent voisines pour les 3 zéolithes. On peut donc admettre qu'à ce moment les hétérogénéités du rapport Si/Aℓ sont "masquées" par l'eau et ne sont plus décelables par relaxation diélectrique probablement parce que la majorité des cations se trouve dans les grandes cavités (cf. chapitre 1, tableau 3).



BU LILLE

Figure 28: évolution de la fréquence critique du domaine 2 des faujasites avec le taux d'hydratation. T = +25°C.

On peut compléter ces informations par l'observation du paramètre de distribution α en fonction du taux d'hydratation. On peut voir, figure 29, que comme pour la fréquence critique, les valeurs de α sont très différentes pour les zéolithes déshydratées et qu'au delà de 10m/c les valeurs de α sont du même ordre de grandeur et tendent vers 20°. On peut remarquer que cette valeur traduit une distribution encore assez élevée (cf. chapitre 1, figure 9).

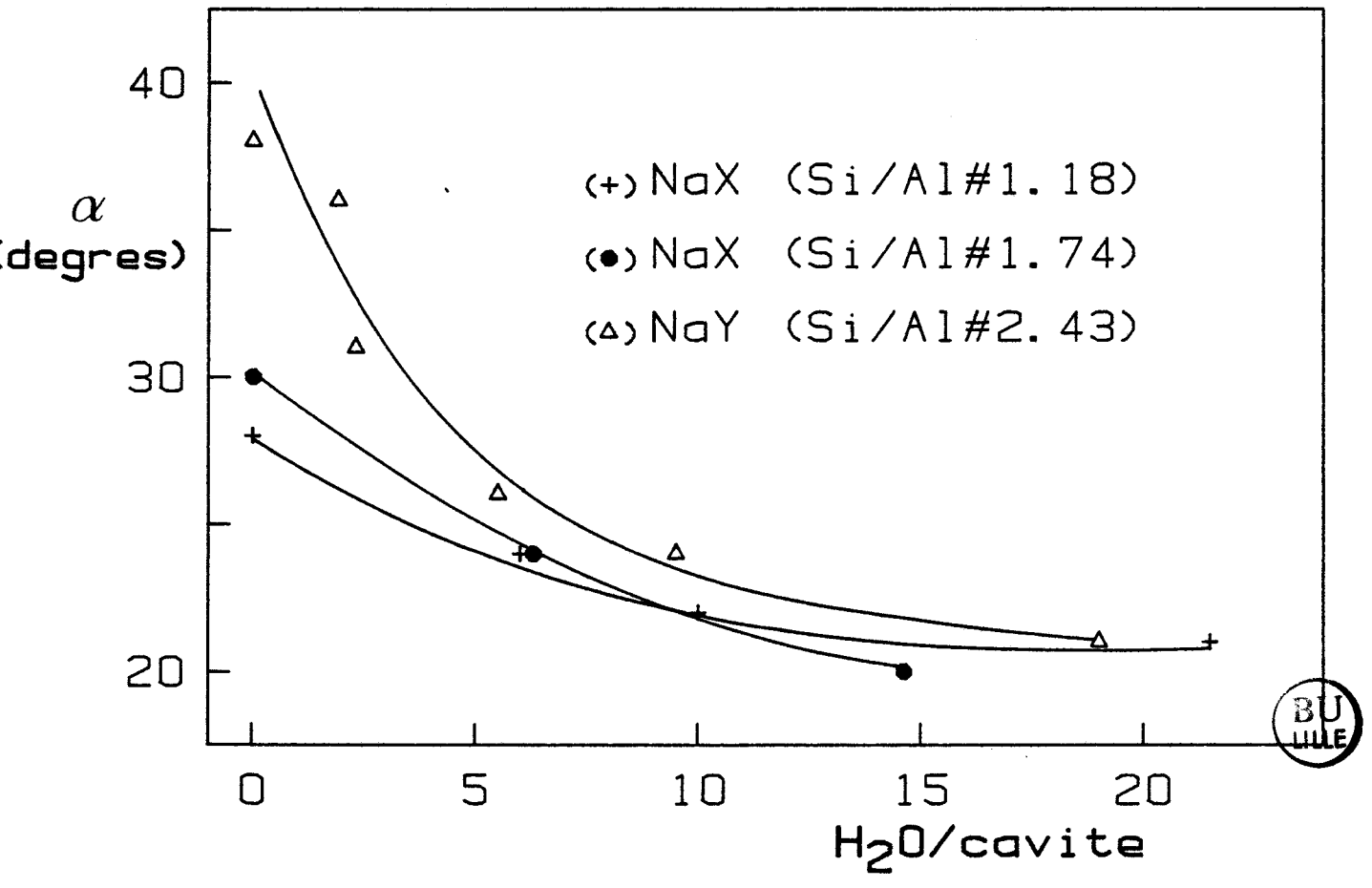


Figure 29: évolution de la distribution du domaine 2 des faujasites avec le taux d'hydratation. T = +25°C

Ceci est confirmé par les recompositions que nous avons réalisées sur les domaines 2 des 3 zéolithes hydratées à 15 m/c. Ces recompositions ont été effectuées à partir de domaines élémentaires non distribués (D.E.N.D.). Nous ne reviendrons pas sur la validité d'un tel choix car il a été discuté en détail par P. TABOURIER[3]. Pour les 3 faujasites synthétiques de rapports Si/Aℓ = 1.18, 1.74 et 2.43, les recompositions ont finalement aboutit au même nombre de D.E.N.D. à savoir 2. Nous donnons, figure 30, sous forme $\varepsilon'' = f(\text{Log } F)$ le domaine 2 de la faujasite de rapport Si/Aℓ = 1.74 ainsi que les 2 D.E.N.D. principaux qui permettent de le recomposer.

Il n'est pas possible d'attribuer chaque D.E.N.D. à un bloc sodalite de rapport Si/Aℓ donné. En effet, ces 2 D.E.N.D. ont des fréquences critiques qui sont dans un rapport 4 alors que d'après la figure 28, pour 15 m/c, il y a un rapport 2.5 seulement pour les fréquences critiques des domaines 2 des zéolithes de rapports Si/Aℓ extrêmes 1,18 et 2.43.

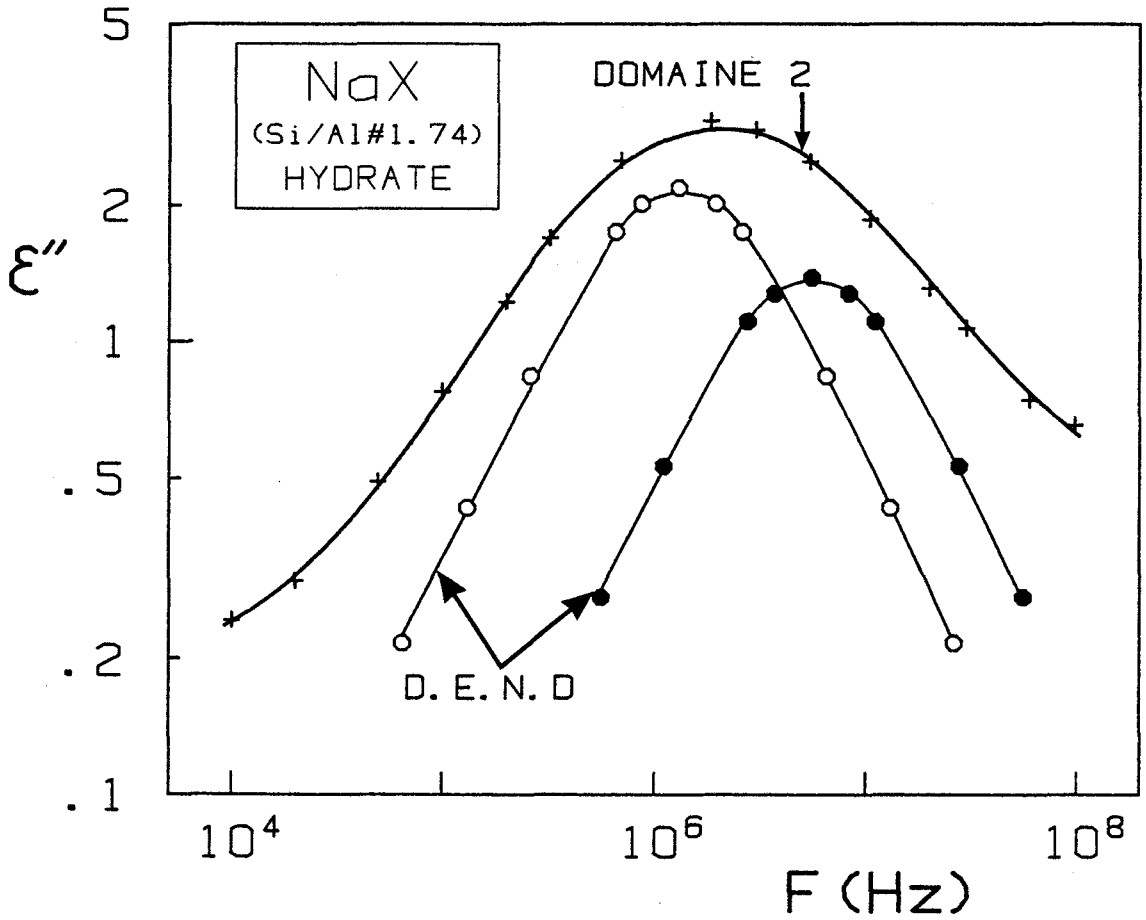


Figure 30: domaine 2 et D.E.N.D. de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.74) hydratée à 15 H_2O/cavité. T = +25°C.

Par conséquent, pour les zéolithes X et Y, il n'est pas possible d'attribuer la distribution du domaine 2 uniquement aux hétérogénéités du rapport Si/Aℓ.

b) *Considérations sur les zéolithes A*

Les zéolithes A, comme les faujasites peuvent être "reconstituées" uniquement à partir des blocs sodalites. D'après une étude récente de K.SEFF et Coll.[13] le rapport Si/Aℓ moyen de la zéolithe NaA est égal à 1, à 2 % près. Ceci implique que la quasi-totalité des blocs sodalites ont un rapport Si/Aℓ égal à 1. Rappelons que pour les blocs sodalites les valeurs de ce rapport qui encadrent 1 sont respectivement 0.85 (11 Si, 13 Aℓ) et 1.18 (13 Si, 11 Aℓ). Nous avons montré dans une étude antérieure[14] que la recomposition du domaine 2 de la zéolithe NaA déshydratée nécessite 3 D.E.N.D. Si l'on attribue chaque D.E.N.D. à des blocs sodalites de rapports Si/Aℓ donné, on est amené à prendre les valeurs 0.85, 1 et 1.18 pour aboutir à une moyenne voisine de 1.

Or, la valeur 0,85 implique qu'il y ait 2 atomes d'aluminium voisins dans un bloc sodalite. Ceci ne peut pas être envisagé car ce serait une violation de la règle de LOEWENSTEIN[15] communément adoptée dans les silicates et qui écarte une telle éventualité.

En conclusion, la discussion que nous venons de faire sur les zéolithes A, X et Y nous amène à penser que l'hypothèse des hétérogénéités du rapport Si/Aℓ dans le réseau cristallin n'est pas la seule cause de la distribution du domaine 2.

3.3.3. INTERPRETATION NOUVELLE DE LA DISTRIBUTION DU DOMAINE 2 : ATTRIBUTION DES D.E.N.D.

3.3.3.1. - Hypothèse nouvelle sur l'origine de la distribution du domaine 2

Nous venons de voir que les 2 hypothèses envisagées par P. TABOURIER [3] sont insuffisantes pour expliquer l'importante distribution du domaine 2. Il est donc nécessaire d'ajouter un autre type d'hétérogénéité comme cause de distribution. Le seul type d'hétérogénéité importante que nous connaissons actuellement est la présence de défauts dans le réseau cristallin. En effet, il a été mis en évidence récemment par microscopie électronique et diffraction d'électrons [16] sur les zéolithes A, X, Y et ZSM5 l'existence de nombreux défauts de type géométrique tels que dislocation, glissement plan sur plan, mâcle, auxquels on peut ajouter des défauts dans la composition chimique. Evidemment, pour que ces défauts soient mis en évidence par relaxation diélectrique, ils doivent s'étendre sur une distance supérieure à "δ" soit 8 Å .

Il est probable aussi que l'eau ne peut pas "masquer" les effets de défauts géométriques sur la relaxation diélectrique. C'est pourquoi nous proposons ce type d'hétérogénéité comme cause prépondérante de la distribution du domaine 2.

3.3.3.2 - Attribution des D.E.N.D.

Nous pouvons dès lors proposer une attribution des D.E.N.D, composant le domaine 2 de tous les types de zéolithes étudiées à savoir A, X, Y, M et ZSM5. Cependant, compte tenu du champ expérimental nécessairement limité que nous avons exploré, il est clair que cette attribution doit être considérée comme l'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable actuellement.
Nous distinguerons 2 cas suivant le taux d'hydratation.

a) *à l'état déshydraté*

On obtient en général 3 D.E.N.D principaux. L'attribution est a priori difficile car tous les types d'hétérogénéités interviennent. Par conséquent, on ne peut pas dire qu'un domaine élémentaire soit le reflet d'une seule cause d'hétérogénéité. En fait, chaque D.E.N.D. est lié aux cations de la structure perturbés par les différentes causes d'hétérogénéités: rapport Si/Aℓ, défauts de la structure cristalline ...

b) *à l'état hydraté*

On obtient en général 2 D.E.N.D. principaux. Compte tenu de l'interprétation nouvelle de la distribution, nous proposons d'attribuer ces 2 D.E.N.D. à des cations situés dans des zones de 2000 $\mathring{A}^3$ environ dont les unes comportent des défauts et les autres n'en comportent pas. D'après les connaissances que nous avons des zéolithes synthétiques, il est probable que les zones ne comportant pas de défauts microscopiques constituent la majorité de l'échantillon, c'est pourquoi, nous leur attribuons le D.E.N.D. d'amplitude la plus élevée (cf. figure 31).
Cette attribution est dans une large mesure indépendante du type de cation présent dans la structure. Nous avons vérifié ce fait sur des zéolithes X (Si/Aℓ = 1.18) à cations Ag^+, Li^+, K^+, $T\ell^+$ respectivement, avec lesquelles nous avons obtenue des recompositions analogues à celle obtenue avec Na^+.
Nous donnons un exemple, figure 31, de recomposition du domaine 2 de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.74) hydratée à 15 m/c. Le domaine 2 est représenté sous forme de diagramme de Cole et Cole et les D.E.N.D. par des demi-cercles. Nous avons représenté les 2 D.E.N.D. principaux ainsi que 2 autres D.E.N.D. de faible amplitude qui ne sont en fait pas significatifs car ils servent à assurer la convergence des calculs numériques.

A partir des fréquences critiques des 2 D.E.N.D. principaux (1.3 MHz et 5.5.MHz) on peut déduire l'écart énergétique ΔE_F (cf. figure 21) des 2 configurations de cations associées à ces D.E.N.D, car le rapport des fréquences critiques est égal à $\exp\left(\frac{\Delta E_F}{kT}\right)$. Dans le cas de la zéolithe présentée figure 31 on trouve $\boxed{\Delta E_F \# 1.5\ kT}$ ce qui est environ $\frac{1}{10}$ de l'énergie d'activation E_A du domaine 2. Nous avons trouvées des valeurs analogues pour les zéolithes NaA(Si/Aℓ # 1), NaX(Si/Aℓ # 1,18) et NaY(Si/Aℓ # 2.43) à l'état hydraté.

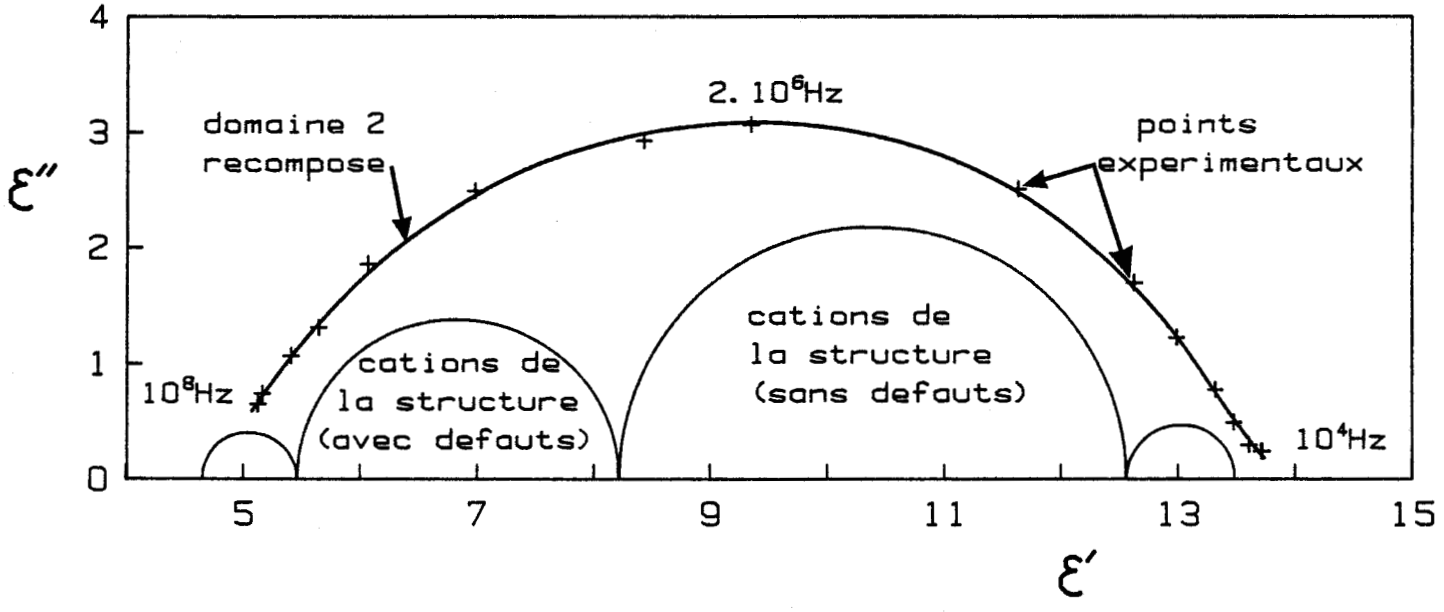


Figure 31: attribution des D.E.N.D. de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.74) hydratée à 15 H_2O/cavité. T = +25°C.

3.3.4.-REMARQUES CONCERNANT L'INFLUENCE DE L'ENROBANT

a) *Effet de mélange dû à l'enrobant*

A partir du spectre diélectrique de la zéolithe enrobée, il est possible d'obtenir celui-ci au niveau du "cristal compact" en utilisant la loi de mélange de LOOYENGA (cf. 2.2.3.). P. TABOURIER[3] a montré que la recomposition du domaine 2 aboutit dans les 2 cas à un résultat analogue du point de vue du nombre de D.E.N.D. et de leur fréquence critique. Par contre, les rapports d'amplitudes sont sensiblement différents car la loi de mélange utilisée est non linéaire (en pratique, c'est surtout le D.E.N.D. haute fréquence dont l'amplitude est diminuée au niveau du cristal vis-à-vis de celle du D.E.N.D. basse fréquence). Il faut donc tenir compte de cet effet pour faire des calculs à partir des amplitudes des D.E.N.D. Rappelons (cf. tableau 7) que ces amplitudes sont proportionnelles à $N\langle\mu^2\rangle$ dont ici chaque terme est inconnu. Si l'on fait l'hypothèse simplificatrice que le moment dipolaire moyen associé à chaque D.E.N.D, est le même, alors, on peut évaluer de façon approximative les parts respectives de structure parfaite et de défauts dans une zéolithe.

b) *Effet de diffusion de l'enrobant dans les microcristaux*

On peut se demander si l'huile aux silicones SI710 qui enrobe les zéolithes pénètre dans certaines grandes cavités, auquel cas cela introduirait une cause d'hétérogénéité supplémentaire. Nous avons voulu vérifier l'existence possible de cet effet : pour cela nous avons préparé dans les conditions standards 2 échantillons de zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.18) enrobés pour l'un d'huile aux silicones et pour l'autre d'huile de paraffine. Les spectres diélectriques de ces 2 échantillons, relevés à 25°C sont donnés figure 32.
En ce qui concerne le domaine 2 de NaX enrobée d'huile de paraffine on peut faire les remarques suivantes :
- la fréquence critique de ce domaine est décalée d'un facteur 500 vers les basses fréquences par rapport à celle de NaX enrobée d'huile aux silicones. Ceci s'explique par la pénétration de l'huile de paraffine dans la majorité des grandes cavités, ce qui perturbe les mouvements des cations dans ces cavités.
- l'amplitude maximale de ce domaine est inférieure à celle de l'échantillon enrobé d'huile aux silicones, simplement parce que les permittivités réelles des 2 enrobants sont différentes à savoir 2.2 pour l'huile de paraffine contre 3 pour l'huile aux silicones.

En ce qui concerne le spectre diélectrique de NaX enrobée d'huile aux silicones, on peut constater que la fréquence critique du domaine 2A est voisine de celle du domaine 2 de NaX enrobée d'huile de paraffine. Ce résultat est en faveur de l'hypothèse faite précédemment (c.f chapitre 2, § 2.2.2.) sur l'origine du domaine 2A à savoir aux mouvements des cations des cavités superficielles dans lesquelles l'huile aux silicones pénètrerait. En effet, on ne peut pas écarter cette hypothèse mais, compte tenu de la faible amplitude $\Delta\varepsilon'$ du domaine 2A par rapport à celle du domaine 2 de NaX enrobée d'huile aux silicones, on peut considérer que la pénétration de l'huile aux silicones est limitée au maximum à 10 % de l'ensemble des cavités[17].

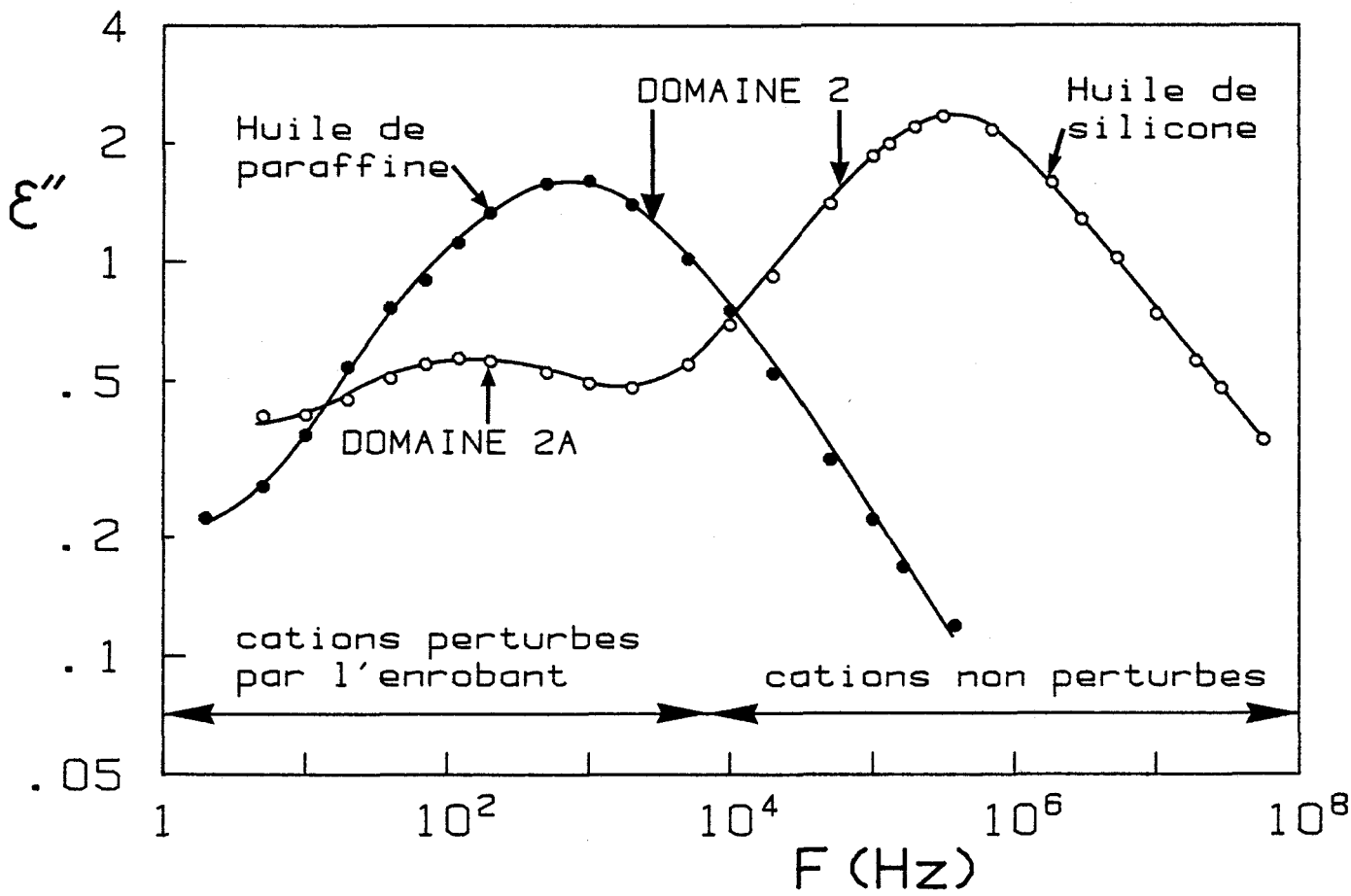


Figure 32: spectres diélectriques de la zéolithe NaX déshydratée, enrobée soit par l'huile aux silicones, soit par l'huile de paraffine. T = +25°C.

Nous avons aussi cherché à recomposer le domaine 2 de ces 2 échantillons en un nombre limité de D.E.N.D. Les résultats obtenus sont présentés figures 33 et 34.

On peut constater que les 2 recompositions sont très différentes : ainsi le nombre de D.E.N.D. significatifs obtenu avec l'huile de paraffine est supérieur à celui obtenu avec l'huile aux silicones (5 contre 3) ce qui traduit l'hétérogénéité due à la pénétration de l'huile de paraffine dans les grandes cavités de la zéolithe NaX. De plus, il est important de remarquer, pour le problème qui est posé dans ce paragraphe, que les fréquences critiques des D.E.N.D. significatifs de la zéolithe enrobée d'huile aux silicones sont toutes supérieures à celles obtenues avec l'huile de paraffine. Ceci confirme le fait que l'huile aux silicones n'est pas une cause d'hétérogénéité à l'origine de la distribution du domaine 2.

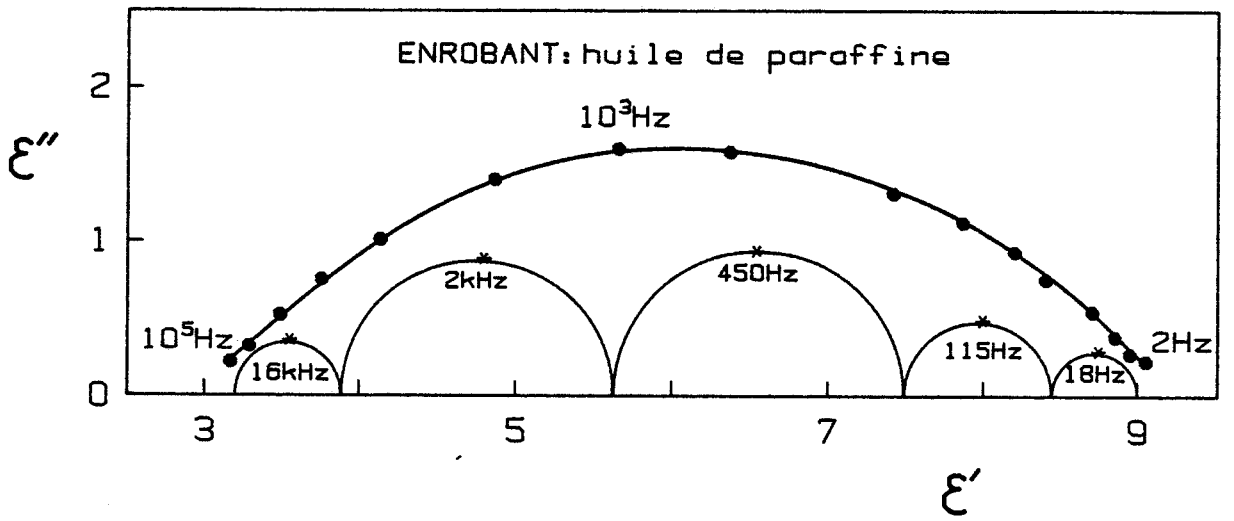


Figure 33: domaine 2 et D.E.N.D. de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.18) déshydratée, enrobée par l'huile de paraffine. T = +25°C.

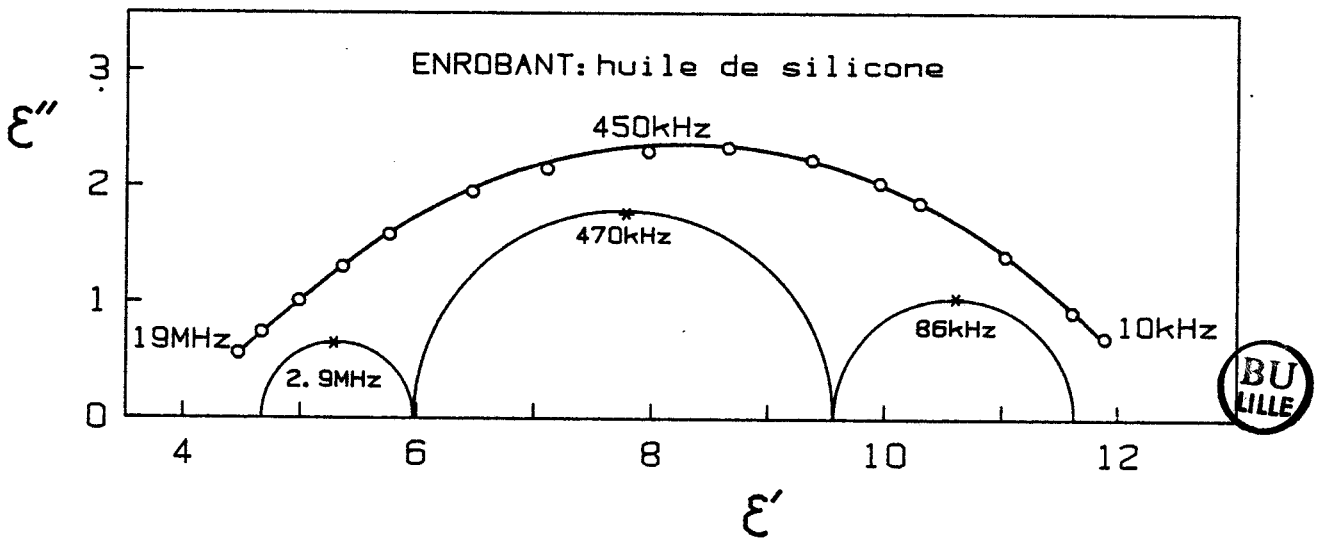


Figure 34: domaine 2 et D.E.N.D. de la zéolithe NaX (Si/Aℓ = 1.18) déshydratée, enrobée par l'huile aux silicones. T = +25°C.

Par conséquent, on peut affirmer que le domaine 2 des zéolithes étudiées dans ce travail est lié UNIQUEMENT aux mouvements des cations des cavités dans lesquelles l'huile aux silicones ne peut pas pénétrer ce qui correspond à au moins 90 % de l'ensemble des cavités.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE 4

-Etude par relaxation dielectrique et diffusion de neutrons de l'eau adsorbee dans les zeolithes de type A, X, Y-

CHAPITRE 5

-Etude par relaxation dielectrique des zeolithes de type A, faujasite, mordenite, ZSM5.
Influence du rapport Si/Al-

CHAPITRE 6

-Etude par relaxation dielectrique et infrarouge des zeolithes protonees de type X, Y, M-

CHAPITRE 7

-Etude par relaxation dielectrique des zeolithes de type X contenant des particules metalliques-

CHAPITRE 4 : ETUDE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE ET DIFFUSION DE NEUTRONS DE L'EAU ADSORBEE DANS LES ZEOLITHES DE TYPE A, X, Y

INTRODUCTION

L'origine du mot zéolithe (du grec : "pierre qui bout") provient de la présence d'eau dans ces matériaux. L'importance des applications liées à cette présence n'est plus à démontrer (échange d'ions, purification de gaz, zéolithes ultrastables...).
Néanmoins, les propriétés de l'eau zéolithique ne sont pas encore toutes élucidées bien qu'elles aient été étudiées par de nombreuses techniques de mesures telles que R.M.N, I.R, calorimétrie, analyses thermiques, etc...(1). C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'aborder aussi ce problème à l'aide de la relaxation diélectrique. Nous avons également cherché à corréler et compléter les résultats obtenus au moyen d'une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de l'eau : la diffusion incohérente de neutrons.

4.1.- ETUDE DE L'EAU ZEOLITHIQUE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE

Les études diélectriques antérieures, qui ont porté essentiellement sur les zéolithes A et Faujasites ont donné des résultats très controversés (2). Nous allons néanmoins les rappeler brièvement et préciser ensuite l'influence de l'eau sur le domaine 2 de toutes les zéolithes que nous avons étudiées. Puis plus spécifiquement pour les zéolithes A et X, nous allons étudier les propriétés de l'eau en adsorption et en désorption et aussi l'existence d'une possible transition de phase de l'eau zéolithique.

4.1.1.- RESULTATS ANTERIEURS

Quelques auteurs ont étudié les propriétés diélectriques des zéolithes A, X et Y hydratées. Les interprétations des résultats de ces études ne sont pas en accord. En particulier, 3 points sont matière à discussion :

i) La nature de l'eau zéolithique : plusieurs auteurs (3, 4, 5) admettent qu'il doit exister différents types d'eau adsorbées dans les zéolithes. Par contre, P. DUCROS (6) considère qu'il n'y a qu'un seul type d'eau.

ii) L'existence et l'attribution de domaines moyenne fréquence aux températures inférieures à 0° C. Certains auteurs (3, 6, 7) attribuent ce type de domaine à l'eau. D'autres auteurs (4, 5, 8) cherchent la cause de ce domaine dans d'autres origines (cations, effet MAXWELL-WAGNER...). Lorsqu'un domaine haute fréquence est mis en évidence (vers 1 GHz), il est attribué soit totalement (4) soit partiellement (3) à l'eau.

iii) L'existence d'une transition de phase de l'eau en dessous de 0° C. Pour certains auteurs (5, 6) il n'y a pas de transition de phase au sens réel du terme tandis que pour d'autres (3, 9) on peut parler de transition de phase. B. MORRIS (10) conclut même que les molécules d'eau gèlent et effectuent une transition vitreuse à une température définie.
Signalons aussi que R.A. SCHOONHEYDT et Coll. (2) ont déterminé la partie réelle de la permittivité (ε'_s) de l'eau adsorbée en fonction d'une part de la quantité d'eau et d'autre part du rapport Si/Al. Cependant les valeurs trouvées doivent être considérées avec précaution compte tenu des approximations effectuées.

4.1.2.- EVOLUTION DU DOMAINE 2 DES ZEOLITHES A, X, Y, M et ZSM5 EN FONCTION DU TAUX D'HYDRATATION

Bien que le domaine 2 soit lié aux cations, il est possible d'obtenir des informations sur le comportement de l'eau adsorbée à partir de l'influence que celle-ci exerce sur les cations. Aussi, nous avons relevé le domaine 2 des zéolithes NaA, NaX, NaY, NaM et NaZSM5 en fonction du taux d'hydratation aux températures supérieures à 0° C. Nous avons constaté que chaque paramètre caractéristique du domaine 2 évolue de la même manière en fonction du taux d'hydratation pour toutes les zéolithes étudiées. A notre connaissance ce fait remarquable n'avait jamais été constaté auparavant. L'évolution des 5 paramètres caractéristiques du domaine 2 est donnée dans le tableau 9.
On peut voir un exemple d'évolution de F_c et α pour les Faujasites, figures 28 et 29 (chapitre 3).

	F_c	E_A	α	$\triangle\varepsilon'$	ε''_M
H_2O ↗	↗	↘	↘	↘	constant

Tableau 9 : Evolution des paramètres caractéristiques du domaine 2 des zéolithes en fonction du taux d'hydratation.

L'évolution des différents paramètres peut s'interpréter par le modèle de TABOURIER-WACRENIER : nous l'avons d'ores et déjà montré au chapitre précédent pour les plus intéressants à savoir F_c et α.
En ce qui concerne l'eau adsorbée quels sont les premiers renseignements apportés par le domaine 2 ?

- l'évolution de la fréquence critique F_c, c'est à dire son augmentation, qui peut être très importante (d'un facteur 10^8 pour NaY par exemple) montre que les molécules d'eau, et en particulier les premières adsorbées, sont en très forte interaction avec les cations.

- l'évolution de la distribution α montre que l'eau doit aussi être en interaction avec le réseau cristallin aux taux d'hydratation plus élevés, car seul l'effet d'écran électrostatique qu'elle exerce entre ce réseau et les cations permet de masquer certaines hétérogénéités présentes dans le réseau, en particulier l'hétérogénéité du rapport Si/Al.

- l'évolution de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ est moins intéressante dans ce cas car elle résulte de la superposition de 2 effets liés à l'hydratation : d'une part la modification de la répartition des cations dans les cavités change certainement la valeur du moment dipolaire associé à une configuration de cations et d'autre part la permittivité du milieu dans lequel se trouvent les cations augmente (2). Un calcul simple à l'aide d'une loi de mélange de permittivités montre que ce dernier effet est probablement prépondérant pour expliquer la diminution de $\Delta\varepsilon'$.

On peut résumer les informations obtenues sur l'eau dans les zéolithes en considérant qu'il existe schématiquement trois types de molécules d'eau adsorbées (cf. figure 35). Cette classification est en accord avec les résultats diélectriques obtenus par d'autres auteurs (4, 5).

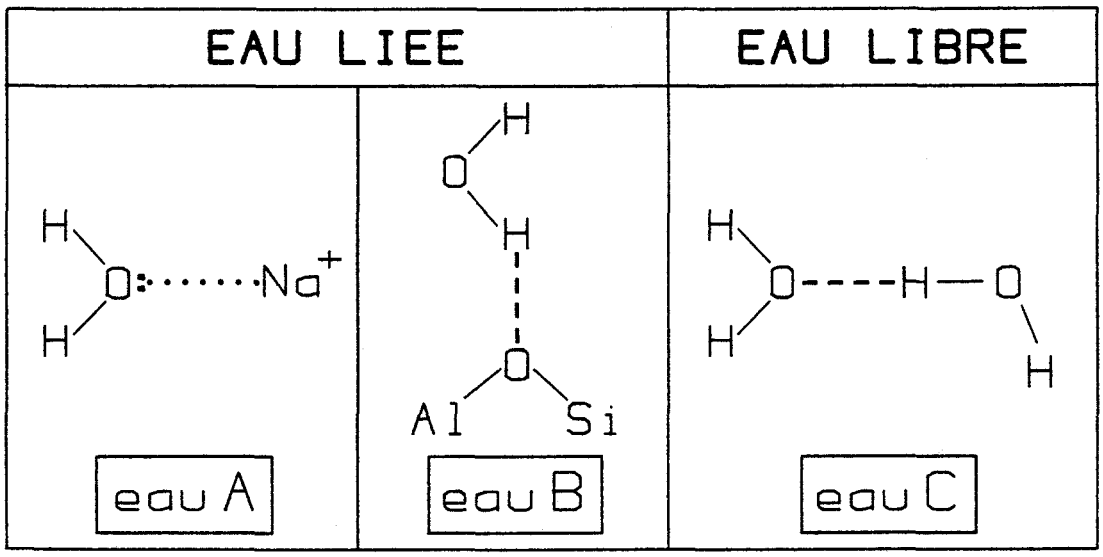


Figure 35: classification des principaux types d'eau adsorbées dans les zéolithes.

- eau "A" ou eau de solvation présentant une liaison de type ion-dipôle.

- eau "B" en interaction avec le réseau cristallin par liaison hydrogène.

-eau "C" ou molécules d'eau liées entre elles par liaisons hydrogène.

Il est évident que cette classification est grossière car on peut avoir aussi les combinaisons de ces types d'eau : par exemple "A" + "B", "A" + "C"...[11,12]. Nous adopterons de préférence la terminologie "eau libre" pour les molécules d'eau en interactions entre elles et "eau liée" pour les molécules d'eau en interaction avec un cation ou avec le réseau. Cette notation ne reflète certes pas l'état physique de l'eau adsorbée, mais elle a, pour la suite de l'exposé, le mérite de la simplicité. Dans ces conditions, "l'eau libre" doit se trouver principalement dans les grandes cavités (diamètre 12 Å alors que l'eau liée peut se trouver dans les grandes et aussi dans les petites cavités (diamètre 6.6 Å) des zéolithes A,X et Y.

4.1.3.- ETUDE DE L'EAU EN DESORPTION ET EN ADSORPTION : CAS DE LA ZEOLITHE NaA

Dans cette étude, nous prenons l'état de référence à 0 molécule par cavité pour le traitement standard de calcination à 400°C. En fait, nous savons qu'entre cette température et 1000°C il existe encore dans les blocs sodalites une faible quantité d'eau résiduelle [13] (environ 1 molécule/cavité) dont nous négligerons l'influence ici.

4.1.3.1. Etude en désorption : après calcination à 400°C la zéolithe est rehydratée lentement à saturation puis elle subit dans cet état un deuxième traitement thermique pendant 15 heures à une température inférieure à 400°C. Nous avons utilisé cette méthode pour obtenir une hydratation homogène dans l'échantillon y compris aux faibles taux [14]. L'homogénéité est déterminée à posteriori par les caractéristiques du domaine 2 comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant. Ceci étant admis, il nous a paru intéressant de suivre l'évolution de la fréquence critique du domaine 2 à 25 °C en fonction du nombre m/c de molécules d'eau par cavité (cf. figure 36)

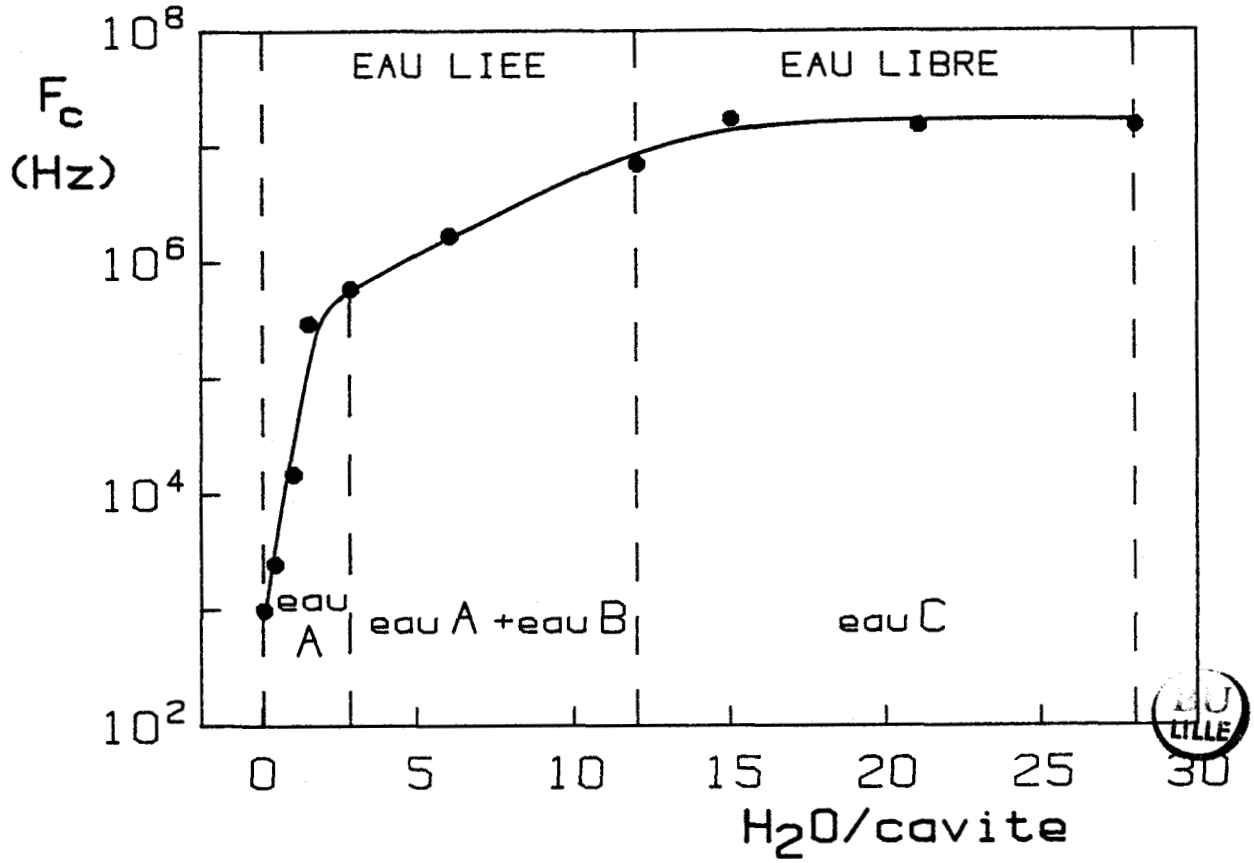


Figure 36: évolution de la fréquence critique du domaine 2 de la zéolithe NaA en fonction du taux d'hydratation. T = +25°C.

On distingue trois parties dans cette courbe que l'on peut attribuer à la présence de différents types d'eau :

- aux très faibles hydratations (< 3m/c) : l'augmentation importante de F_c est due à l'existence de molécules d'eau de type "A" essentiellement.

- aux hydratations moyennes (entre 3m/c et 12m/c) : l'augmentation moins forte de F_c est liée à l'existence de molécules d'eau de type "A" mais aussi probablement d'eaux de type "B" et "A" + "B".
Au total l'eau liée peut aller jusque 12 molécules par cavité environ. Remarquons que cette valeur correspond à une molécule par cation.

- aux fortes hydratations (>12m/c) : la fréquence critique est constante ce qui traduit la présence d'eau de type "C" car elle est sans interaction avec les cations. De plus, de par le remplissage des cavités, il peut se produire un effet stérique qui gène les sauts des cations.

On peut compléter cette interprétation en considérant, avec les précautions d'usage (15), les variations de permittivité réelle ε' à fréquence et température constantes en fonction du taux d'hydratation, appelées aussi "isothermes diélectriques".
Nous avons choisi respectivement 100 MHz et + 25°C ce qui donne, en première approximation, l'évolution de la permittivité réelle statique du domaine 3, ε'_{s3}, en fonction de l'hydratation. Rappelons (4) que ε'_{s3} est une grandeur intéressante car elle est liée au nombre de molécules d'eau présentant des liaisons hydrogène (*) (cf. chapitre 2, §2.2.2.) soit ici de types "B" et "C" (14). L'"isotherme diélectrique" obtenue, figure 37, montre tout d'abord un palier jusque 3m/c ce qui indique que les premières molécules d'eau adsorbées ne présentent pas de liaisons hydrogènes et sont donc de type "A". Par contre entre 3 et 10m/c la courbe est croissante ce qui indique l'existence des types d'eau "B" et "C". En fait, on peut penser que c'est l'eau de type "B" qui est essentiellement présente aux taux d'hydratations intermédiaires en accord avec les résultats obtenus précédemment à partir de l'évolution de la fréquence critique du domaine 2 (cf. figure 36). Pour les taux d'hydratations supérieurs à 12m/c, l'"isotherme diélectrique" n'est plus significative car le domaine 2 est alors situé en haute fréquence ce qui perturbe très fortement le domaine 3, donc la valeur à 100 MHz de ε' ne représente plus ε'_{s3}.

(*) $\Delta\varepsilon'_3 = \varepsilon'_{s3} - \varepsilon'_{\infty 3}$ dépend du nombre de molécules d'eau en liaisons hydrogènes, $\varepsilon'_{\infty 3} \# \text{constante}$ d'ou $\varepsilon'_{s3} \# \Delta\varepsilon'_3 + \text{constante}$.

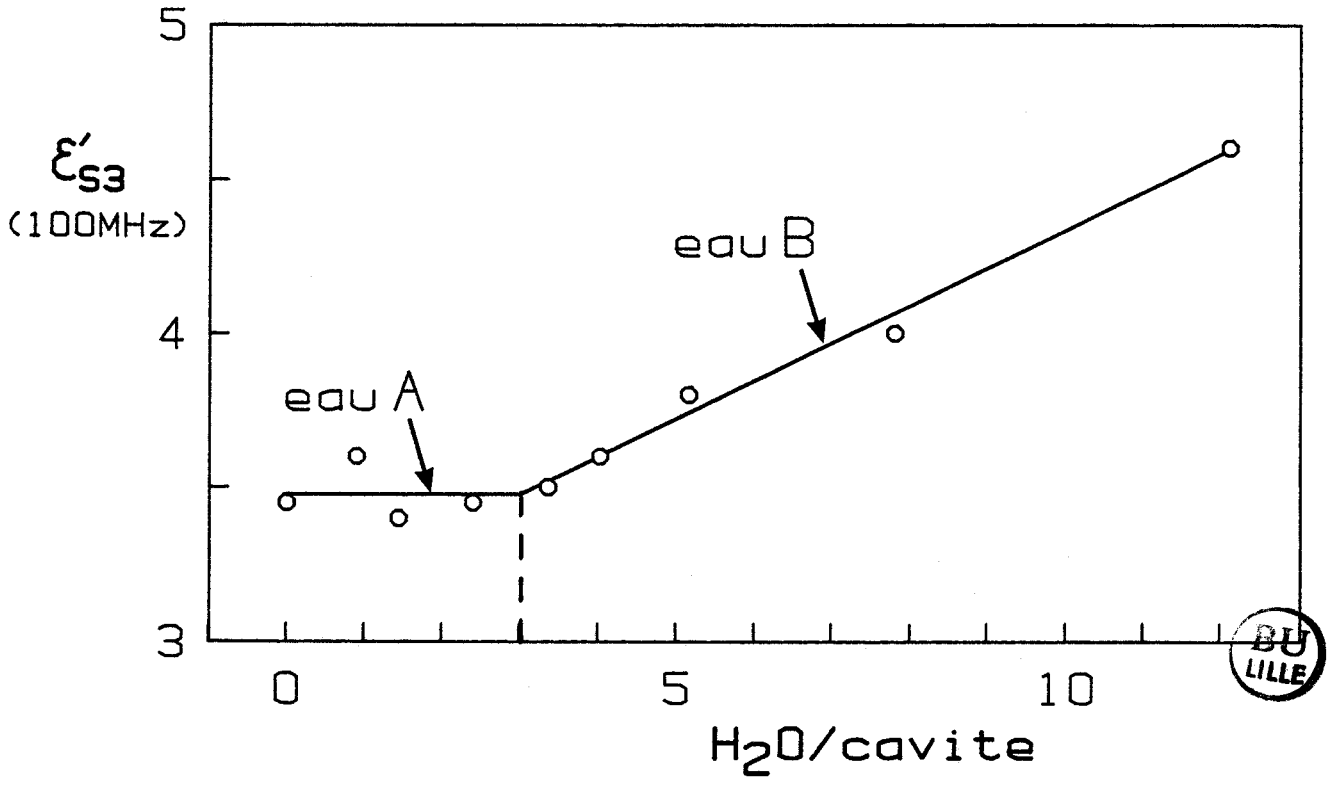


Figure 37: isotherme diélectrique pour la zéolithe NaA à 100 MHz et 25°C en fonction du taux d'hydratation.

4.1.3.2.- Etude en adsorption : après calcination à 400°C, la zéolithe est rehydratée lentement (en quelques heures) dans un dispositif adapté (16). On laisse ensuite l'échantillon se "stabiliser" pendant une semaine dans une enceinte thermique à température ambiante, et finalement il est enrobé dans l'huile SI710.

L'homogénéité de l'hydratation dans l'échantillon est déterminée grâce à la relaxation diélectrique. A partir des nombreux échantillons réalisés, on peut dire que pour les taux d'hydratation supérieurs à 3 m/c les molécules d'eau sont réparties de façon homogène dans les grains. Par contre, pour les taux inférieurs à 3 m/c, cette méthode d'hydratation conduit à une répartition très hétérogène des molécules d'eau dans l'échantillon, comme nous le montrons à partir des spectres diélectriques (cf. figure 38) pour une hydratation de 1,5 m/c environ.

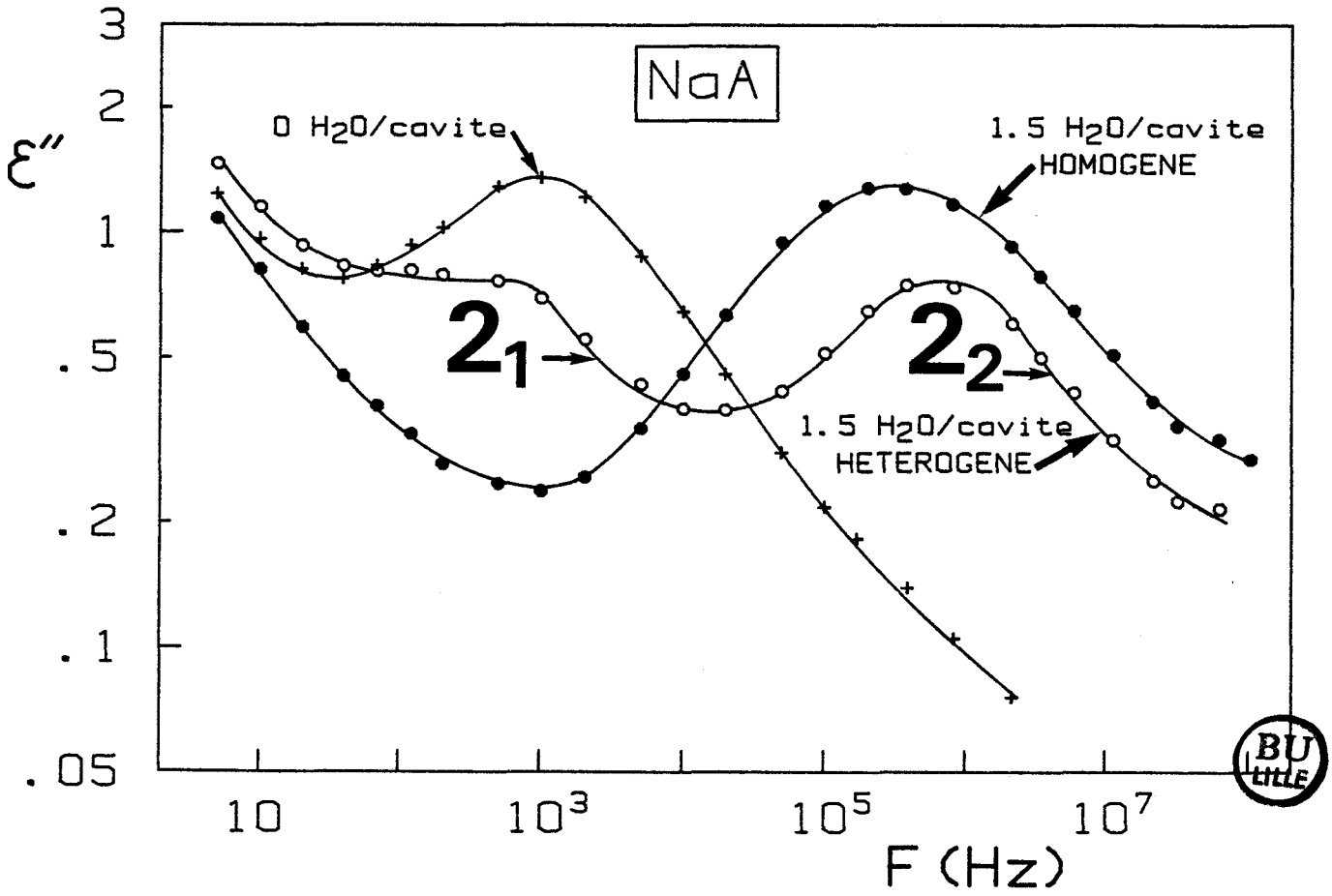


Figure 38: spectres diélectriques de la zéolithe NaA à +25°C : (+) 0 H_2O - (o) 1.5 H_2O/cavité (sans chauffage) - (●) 1.5 H_2O/cavité (avec chauffage à 120°C).

On constate en effet un dédoublement du domaine 2 en domaines notés 2_1 et 2_2. D'après le modèle de TABOURIER-WACRENIER ceci signifie que les mouvements des cations responsables de ces domaines ne sont pas corrélés ce qui implique que ces domaines correspondent à des régions différentes de l'échantillon :

- le domaine 2_1 situé dans la gamme de fréquence de la zéolithe NaA deshydratée (cf. figure 38) correspond donc à une partie de l'échantillon ne contenant pas de molécules d'eau.

- le domaine 2_2 situé aux fréquences plus élevées correspond à la partie de l'échantillon qui est hydratée a un taux moyen nécessairement supérieur à 1.5 molécule par cavité.

A priori, cette hétérogénéité de l'hydratation peut être "inter-grains" et "intra-grains" avec probablement, de par notre méthode d'hydratation, une

prépondérance de l'hétérogénéité "intra-grains".
A partir d'une étude expérimentale antérieure sur des mélanges macroscopiques de zéolithes différentes [17], on peut estimer que le domaine 2_1 correspond à $\frac{1}{3}$ de l'échantillon et le domaine 2_2 aux $\frac{2}{3}$ restants. Dans ces conditions, nous avons cherché à homogénéiser la répartition des molécules d'eau dans tout l'échantillon. Pour cela nous l'avons soumis à un traitement thermique à 120°C pendant 15 heures sous azote sec en vérifiant que ce traitement n'évacue pas d'eau. Le spectre diélectrique de cet échantillon relevé à +25°C, présente un domaine 2 UNIQUE dont l'amplitude maximale est analogue à celle de la zéolithe NaN deshydratée (cf. figure 38). De plus nous avons constaté que la distribution de ce domaine est la même que celle de l'échantillon correspondant hydraté en *desorption* ce qui garantit l'homogénéité de la répartition des molécules d'eau dans l'échantillon hydraté en *adsorption* à 1,5 m/c suivi d'un chauffage.

4.1.4.- TRANSITION DE PHASE : CAS DES ZEOLITHES NaA et NaX

Les propriétés diélectriques de l'eau liquide et de la glace sont maintenant bien connues[18]. Ainsi l'eau liquide présente un domaine de relaxation non distribué situé en haute fréquence ($F_c \# 24$ GHz) à +25°C alors que pour la glace ce même domaine est situé en basse fréquence ($F_c \# 7$ kHz) à 0°C. Les énergies d'activation correspondant à ces domaines sont respectivement 0,22 eV pour l'eau liquide et 0,58 eV pour la glace.

Si l'eau adsorbée dans les zéolithes avait le comportement de l'eau liquide, on devrait observer à la transition eau liquide-glace un décalage vers les basses fréquences d'un facteur 10^6 au moins du domaine 3. Or nous n'avons jamais observé un effet aussi drastique sur les zéolithes NaA et NaX fortement hydratées. Par contre A. CHAPOTON [19] a observé pour ces zéolithes une modification importante au niveau du domaine 2 : il s'agit d'une augmentation très forte de l'énergie d'activation de ce domaine aux températures inférieures à 0°C, et ce à partir d'un taux d'hydratation de 3 m/c[20].

En fait, compte tenu des erreurs de mesures, la modification de l'énergie d'activation ne peut être donnée à une température précise mais plutôt dans une gamme de température limitée. Ainsi, elle se situe entre 0°C et -10°C pour toutes les zéolithes A à cations monovalents sauf pour le cation Ag^+ ou elle est située entre -45°C et -60°C[9,10,20]. Nous avons confirmé ces résultats dans le cas des zéolithes NaA et NaX et présentons, figure 39, les courbes $F_c = f(\frac{1}{T})$ obtenues par exemple avec NaA à l'état deshydraté et saturé d'eau.

Nous allons proposer une interprétation des résultats obtenus avec les zéolithes A et X en considérant successivement les états deshydratés puis hydratés.

4.1.4.1.- Cas de la zéolithe deshydratée : il n'y a pas de rupture de pente sur la courbe $F_c = f(\frac{1}{T})$ permettant de déterminer l'énergie d'activation. Ceci montre que l'eau résiduelle, encore présente dans la zéolithe malgré la calcination à 400°C, est probablement sous forme de molécules isolées (au maximum 1 molécule par cavité) qui ne subissent pas de transition de phase.

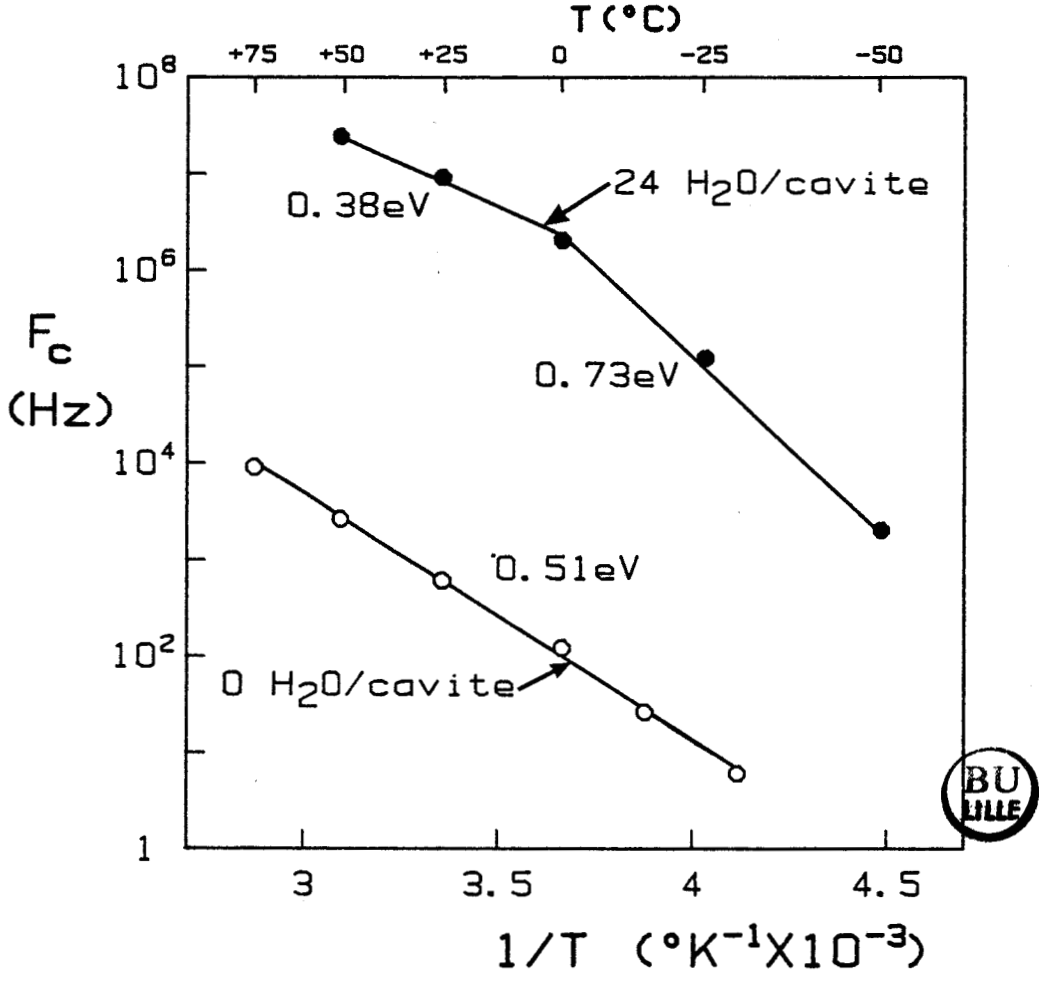


Figure 39: énergies d'activation du domaine 2 de la zéolithe NaA à l'état déshydraté (o) et saturé d'eau (●).

4.1.4.2.- Cas de la zéolithe saturée d'eau : nous allons considérer successivement les températures positives et négatives.

a) Pour T > 0°C : l'énergie d'activation est inférieure à celle de l'échantillon deshydraté (0.38 eV par rapport à 0.51 eV).
Cet effet peut être attribué à la présence des molécules d'eau qui jouent le rôle d'écran électrostatique entre le réseau cristallin et les cations ce qui facilite les mouvements de ceux-ci. Ce processus, lié aux molécules d'eau de types "A" et "B" l'emporte sur l'effet stérique dû aux agrégats de molécules d'eau de type "C". L'existence d'agrégats de 20 molécules d'eau de 7.7 Å environ de diamètre a été mise en évidence par diffraction de rayons X(12).

Comme l'effet de ces agrégats est minoritaire dans la gamme de fréquence du domaine 2, on peut penser que la durée de vie de ces agrégats est très inférieure à celle des cations dans leurs sites.

b) *Pour* T<0°C : l'énergie d'activation est quasiment le double de la précédente (0,73 eV contre 0,38 eV) mais elle est aussi nettement supérieure à celle de l'échantillon deshydraté. Pour expliquer ce résultat, il faut admettre ici que c'est l'effet stérique qui l'emporte sur l'effet d'écran électrostatique. Ceci veut dire que les agrégats de molécules d'eau "C" sont plus structurés que dans les cas précédents, ce qui a pour conséquence de perturber les sauts des cations des grandes cavités, entrainant une diminution considérable de la fréquence critique du domaine 2 aux températures négatives. Cet effet est analogue à celui mis en évidence dans le chapitre 3, §3.3.4, lorsqu'un fluide visqueux (une huile) se trouve dans les grandes cavités d'une zéolithe. Il est clair cependant qu'à partir de ces résultats, nous n'avons pas démontré l'existence d'une transition de phase eau liquide-glace dans les zéolithes à une température très précise, mais plutôt un changement d'état de l'eau zéolithique qui se produit dans une gamme de température limitée à une dizaine de degrés environ.

L'étude de l'eau zéolithique que nous avons présentée dans ce paragraphe à partir de la relaxation diélectrique nécessite d'être complétée par une technique de mesure qui donne des informations directes sur les molécules d'eau adsorbées, c'est pourquoi nous avons choisi la diffusion incohérente de neutrons.

4.2.- ETUDE DE L'EAU ZEOLITHIQUE PAR DIFFUSION INELASTIQUE INCOHERENTE DE NEUTRONS

L'eau adsorbée sur les zéolithes synthétiques a fait l'objet de très peu d'études par diffusion de neutrons : à notre connaissance 2 seulement dont l'une assez ancienne par P.A. EGELSTAFF et Coll (21) et l'autre très récente par J.D.F. RAMSAY et Coll (22). Cette dernière est limitée à une zéolithe étudiée à une température pour un seul taux d'hydratation car elle fait partie d'un travail plus général sur les corps poreux dont l'objet est de comparer les résultats par diverses techniques de mesures (IR, Raman, neutrons). Quand à nous, le but est différent car il s'agit de compléter les résultats obtenus par relaxation diélectrique tout en effectuant une étude originale. Avant de présenter les résultats de cette étude, nous rappelons brièvement la procédure expérimentale.

4.2.1.- PROCEDURE EXPERIMENTALE

a) *Généralités* : nous avons effectué nos expériences à l'Institut Laüe - Langevin (I.L.L) de GRENOBLE avec l'aide de 3 autres chercheurs : P. TABOURIER (C.H.S), M. BEE et C. POINSIGNON (I.L.L). Au total 3 séjours d'une semaine chacun nous ont permis d'utiliser différents dispositifs de mesure en temps de vol appelés respectivement IN5, IN6 et IN 10 (23). Nous y avons réalisés une centaine d'expériences. Comme chaque expérience comporte 10^4 à 10^5 points expérimentaux, il n'est pas possible de présenter dans le cadre de ce mémoire tous les résultats obtenus. De plus, au moment ou nous rédigeons, l'exploitation numérique de la partie quasi-élastique des spectres s'avère difficile et n'est pas encore terminée. C'est pourquoi, il nous a paru plus intéressant d'étudier la partie inélastique des spectres de diffusion incohérente relevés sur IN 6, ce qui n'avait jamais été fait, à notre connaissance, avant nous.

b) *Spectromètre* IN6 : les neutrons sont produits par un réacteur nucléaire à haut flux. Ces neutrons de grande énergie sont tout d'abord ralentis dans des modérateurs puis collimatés en différents faisceaux. Au niveau du spectromètre IN6 le faisceau est monochromaté : la longueur d'onde associée aux neutrons que nous avons choisie d'utiliser est 5.1 Å Après diffusion par l'échantillon, les neutrons traversent un caisson rempli d'hélium puis sont détectés sur une portion de sphère de rayon 2,5 m dans une gamme d'angles 2θ allant de 10 à 115°. Le nombre de neutrons incidents est déterminé par un détecteur (moniteur) placé dans le faisceau en amont

de l'échantillon.

Le principe de mesure par temps de vol est schématiquement le suivant : l'énergie échangée par les neutrons avec les centres diffuseurs est calculée à partir de la détermination de la vitesse finale des neutrons et de la vitesse initiale qui est connue car le faisceau incident est constitué par des "bouffées" de neutrons monocinétiques.

Nous n'entrerons pas dans le détail de l'instrument dont une description détaillée est disponible à l'I.L.L. [24].

c) *échantillons* : les zéolithes NaA, NaX et NaY hydratées à différents taux ont été préparées au Laboratoire et conservées dans des tubes en verres scellés. Juste avant la mesure, la poudre est placée sous boîte à gants et atmosphère inerte dans un container standard fourni par l'I.L.L. Elle est faiblement tassée dans un boitier cylindrique en aluminium muni d'un joint torique pour assurer l'étanchéité. La zéolithe se présente alors sous la forme d'un disque de 50 mm de diamètre dont l'apaisseur est choisie entre 0,5 mm et 3 mm suivant la quantité d'eau présente. En effet, cette épaisseur est calculée pour avoir un taux de diffusion inférieur à 10 % de manière à éviter le phénomène parasite de diffusion multiple[25]. Le container est placé dans un cryostat dans lequel il est soumis à un vide primaire.

Il est nécessaire de disposer aussi d'une plaque de vanadium (diffuseur incohérent purement élastique) pour étalonner l'efficacité des détecteurs et déterminer la résolution de l'appareil.

4.2.2.- MESURE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE INCOHERENTE

a) *diffusion incohérente* : c'est ce type de diffusion qui donne des informations sur les mouvements de rotation, translation et sur les vibrations des molécules d'eau. Par contre, la diffusion cohérente due à la structure cristalline donne la position des atomes ce qui ne nous intéresse pas ici. Pour s'en affranchir, il suffit d'éliminer, par "software", les détecteurs situés aux angles correspondants aux pics de Bragg. Nous donnons, par exemple, figure 40 le spectre de diffusion de la zéolithe NaY deshydratée, en fonction de tous les angles de mesure. On constate que la diffusion cohérente est très importante alors que la diffusion incohérente est quasi-nulle. Ceci est normal car la section efficace incohérente des éléments du réseau cristallin (Al, Si, O) est nulle, et très faible pour les cations Na^+ ($1,7 \times 10^{-28}$ m^2). Par contre, elle est très grande pour l'hydrogène ($79,7 \times 10^{-28}$ m^2) ce qui explique que la diffusion incohérente est un puissant moyen d'étude[26] des mouvements d'un proton individuel et donc dans notre cas de ceux de la molécule d'eau.

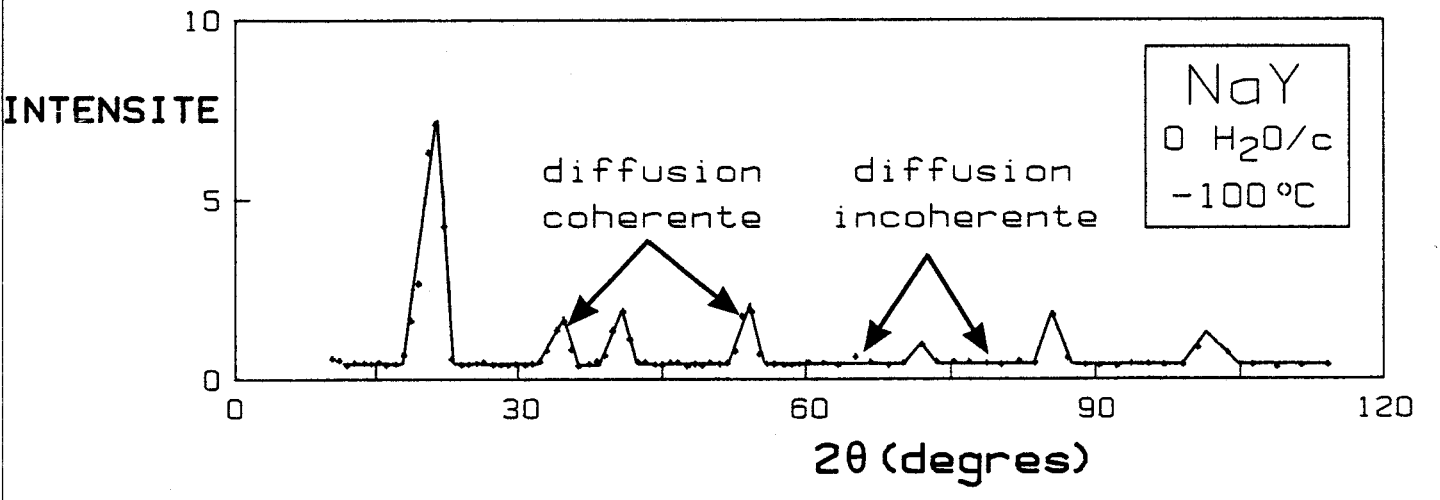


Figure 40: spectre de diffusion de neutrons de la zéolithe NaY déshydratée en fonction des angles de mesure. T = -100°C.

b) *Diffusion inélastique* : ce type de diffusion provient des neutrons qui ont échangé de l'énergie avec un proton.
Dans le cas d'IN 6, il s'agit de gain d'énergie dont la valeur maximale est de 80 meV environ ce qui donne naissance à des pics inélastiques entre 0 et 650 cm^{-1} (*). Cette gamme de fréquence correspond à celle des spectroscopies IR (lointain et moyen) et RAMAN. L'avantage de la diffusion neutronique par rapport à ces techniques est qu'il n'y a pas de règle de sélection et qu'ainsi toutes les vibrations sont a priori actives dans la gamme de temps 10^{-12} à 10^{-14} s environ.
Aux pics inélastiques s'ajoute un pic quasi-élastique très intense aux très faibles transfert d'énergie (<1 meV) qui est lié aux mouvements de translation et de rotation dont la durée de vie est de 10^{-11} à 10^{-12} s environ. Dans notre cas, son exploitation est difficile car la largeur de ce pic est voisine de celle de la résolution de l'appareil.

Nous montrons, figure 41, pour la zéolithe NaX saturée d'eau un exemple de spectre de diffusion incohérente tracé en fonction du temps de vol et obtenu pour un grand angle de diffusion (2θ = 90.6°).

(*)1 meV # 8.07 cm^{-1} # 242 GHz

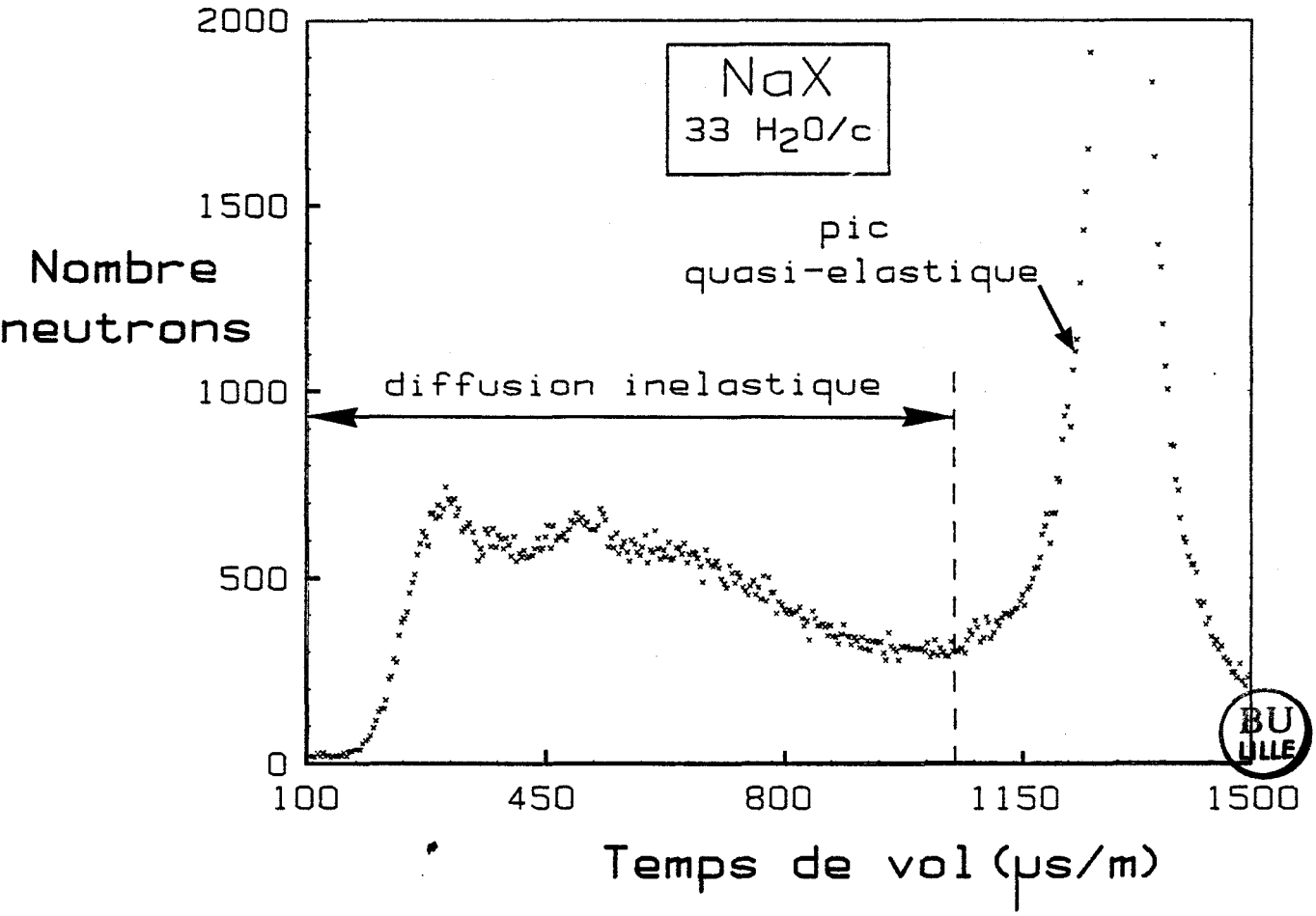


Figure 41: spectre de diffusion incohérente de neutrons pour la zéolithe NaX saturée d'eau. T = +60°C.

4.2.3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons traité et corrigé les données des expériences à l'aide des programmes standards disponibles à l'I.L.L (27).
Ils donnent la loi de diffusion S(Q, w) en fonction de l'énergie gagnée E pour chaque valeur d'angle de diffusion 2Θ. S(Q, w) est proportionnel au nombre de neutrons diffusés par unité de temps (28) où Q est lié au transfert de quantité de mouvement $\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_o)$ et w au transfert d'énergie $\hbar w = \frac{h^2}{2m}(k^2 - k^2{}_o)$ avec $\vec{k}_o$ et $\vec{k}$ respectivement les vecteurs d'ondes incidents et diffusés associés aux neutrons.

Dans notre cas, nous avons constaté pour tous les échantillons que la position en énergie ou en fréquence des pics inélastiques était indépendante de l'angle de diffusion. C'est pourquoi les spectres que nous présentons sont obtenus par sommation, sur tous les détecteurs, des valeurs S (Q, w) ce qui permet de diminuer l'erreur statistique. De plus, pour comparer les

amplitudes des pics de l'ensemble des spectres, nous avons ramené les résultats :

- au même nombre de neutrons incidents (10^5)
- à la même quantité de zéolithe anhydre (1 g)

Nous donnons dans le tableau 10 les zéolithes étudiées ainsi que leur taux d'hydratation. La gamme de température explorée est comprise entre - 190°C et + 100°C.

zéolithes	H_2O / cavité					
NaA	0	2	9	16	24	
NaX	0	4	8	15	24	33
NaY	0			15		33

Tableau 10 : Zéolithes étudiées avec leur taux d'hydratation en molécules par cavité ($m/_c$).

Les taux d'hydratation égaux ou supérieurs à 8 $m/_c$ ont été réalisés en adsorption et les taux inférieurs en désorption.
De plus, un échantillon de NaA à 2 $m/_c$ a aussi été réalisé en adsorption.

a) *mise en évidence de raies en basse fréquence (<15 meV)* :
pour les 3 zéolithes étudiées, on obtient aux basses températures 2 types de raies suivant le taux d'hydratation. A notre connaissance, c'est la première fois que ces raies sont mises en évidence sur les zéolithes :

- aux faibles hydratations (<8 m/c) : une raie centrée à 4 meV environ, très bien définie comme nous le montrons figure 42 pour la zéolithe NaX hydratée à 4 $m/_c$.

- aux hydratations intermédiaires et fortes (>8 m/c) : un massif centré vers 7.5 meV environ, moins bien défini car composé probablement de plusieurs raies comme on peut le voir figure 43 pour NaX hydratée à 33 m/c.

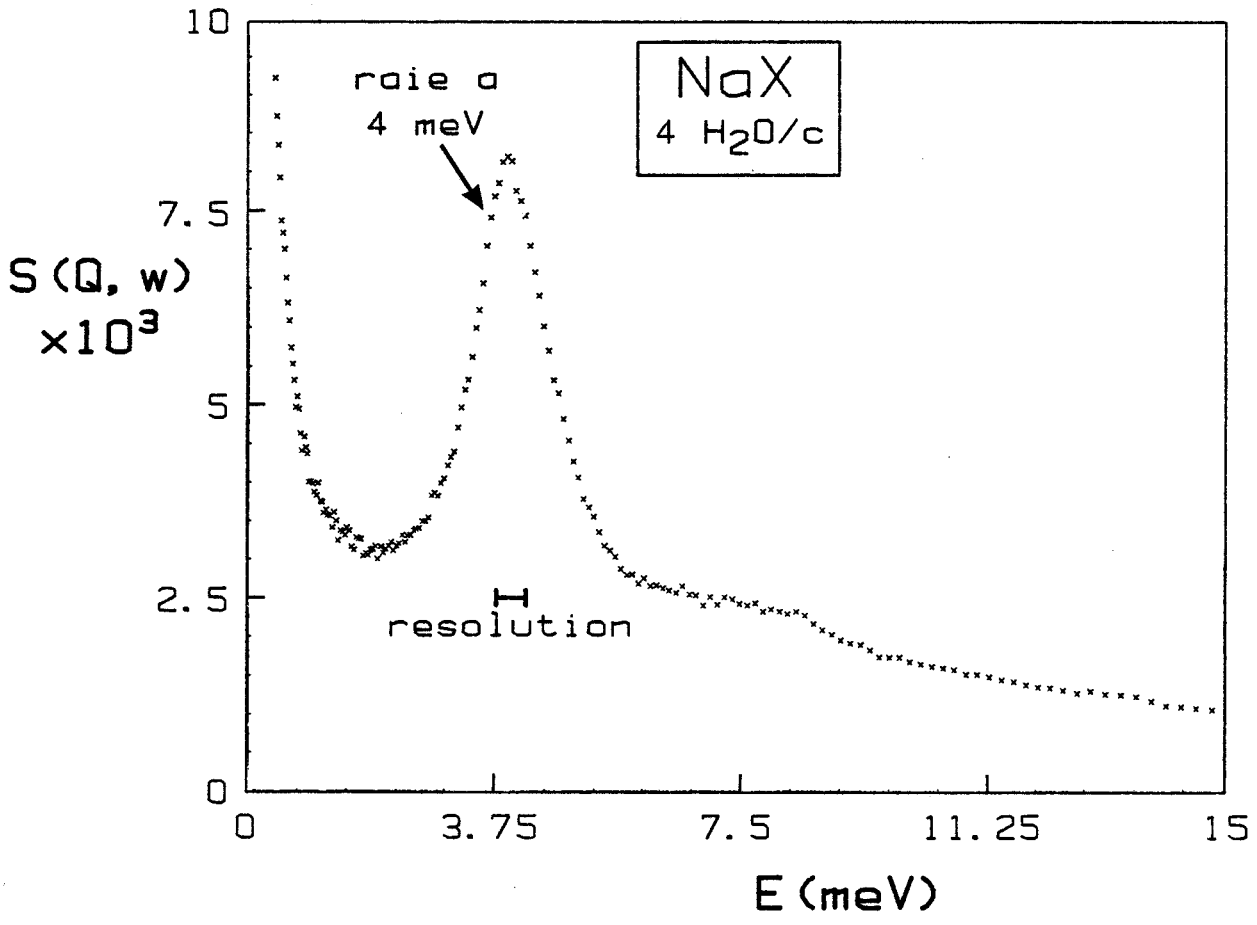
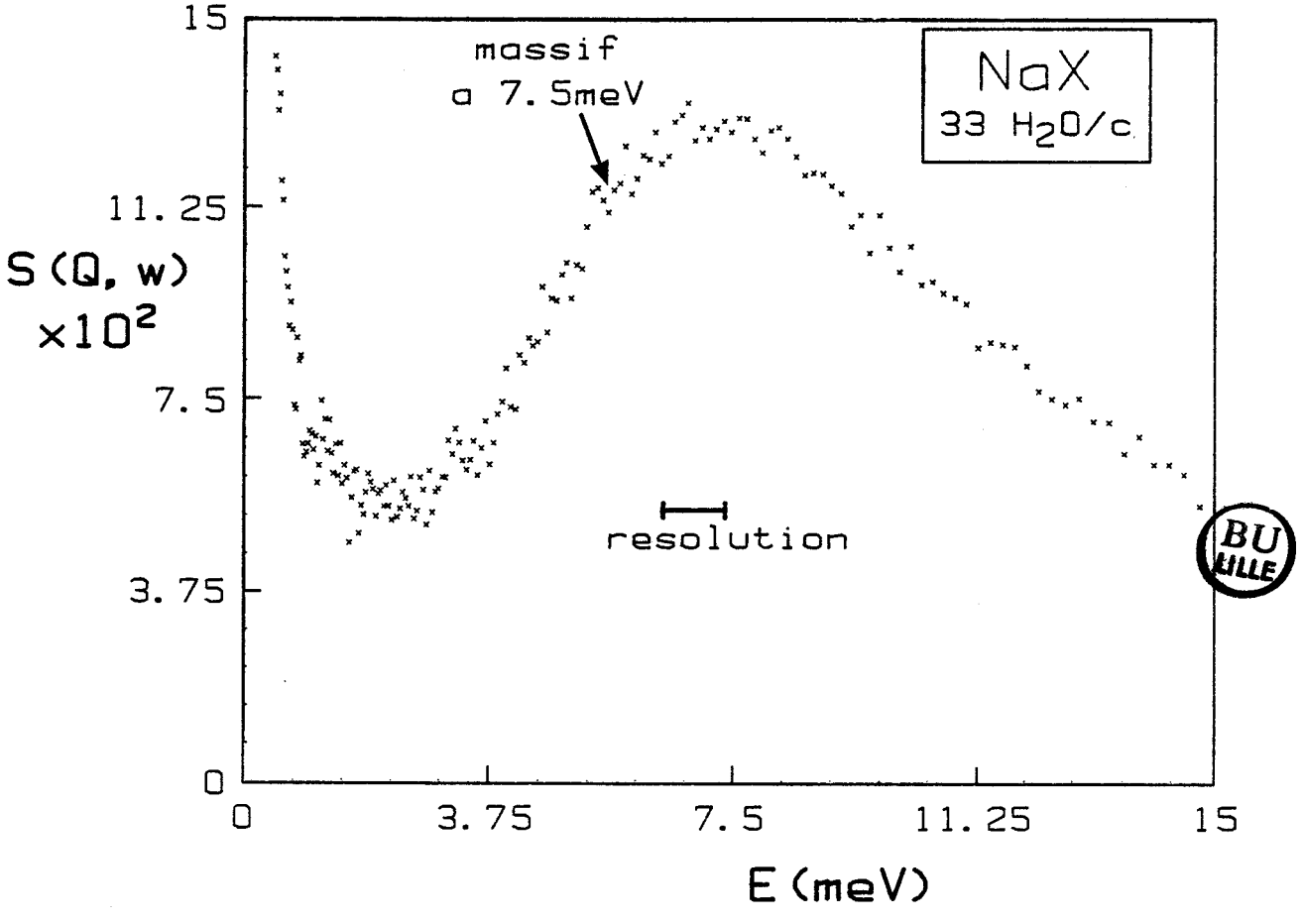


Figure 42: diffusion inélastique basse fréquence de la zéolithe NaX hydratée à 4 m/c. T = -100°C.



BU LILLE

Figure 43: diffusion inélastique basse fréquence de la zéolithe NaX hydratée à 33 m/c. T = -100°C.

L'amplitude du massif à 7.5 meV augmente avec le taux d'hydratation (cf. figure 44) ce qui confirme qu'il a pour seule origine l'eau adsorbée.

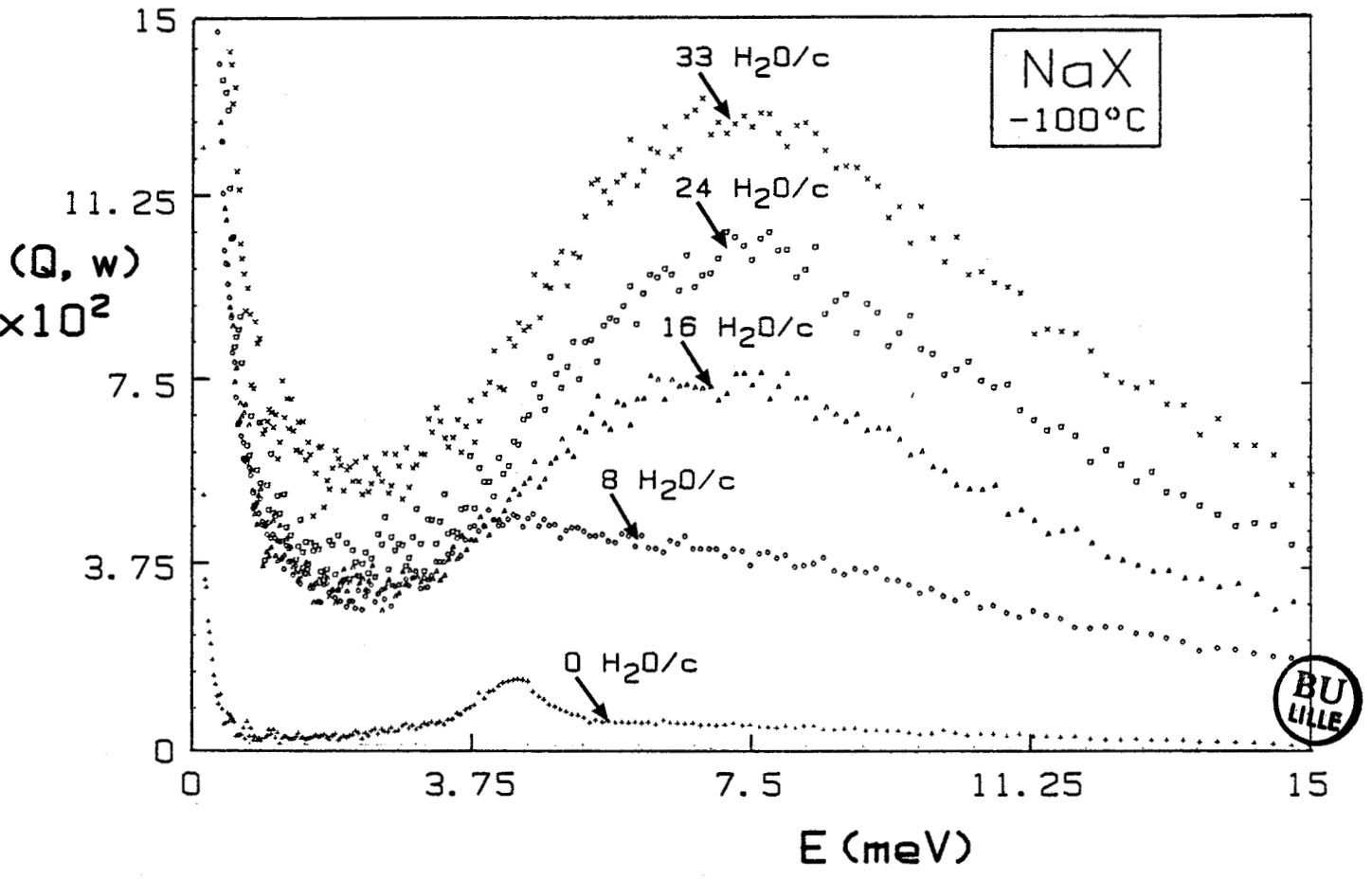


Figure 44: diffusion inélastique basse fréquence de la zéolithe NaX, en fonction du taux d'hydratation. T = -100°C.

b) *évolution des raies basse fréquence avec la température* :

- raie à 4 meV : la fréquence et la forme de cette raie ne changent pas en fonction de la température. On s'en rend compte figure 45 pour la zéolithe NaA hydratée à 2 $m/_c$ en désorption.

- massif à 7.5 meV : contrairement à la raie précédente, la fréquence et la forme de ce massif évoluent en fonction de la température. Ceci montre que les raies qui composent ce massif ont des amplitudes qui changent quand on passe des hautes aux basses températures. Nous ne détaillerons pas ce point ici qui sera repris ultérieurement à propos de l'étude de la transition de phase (§ 4.2.4.5).

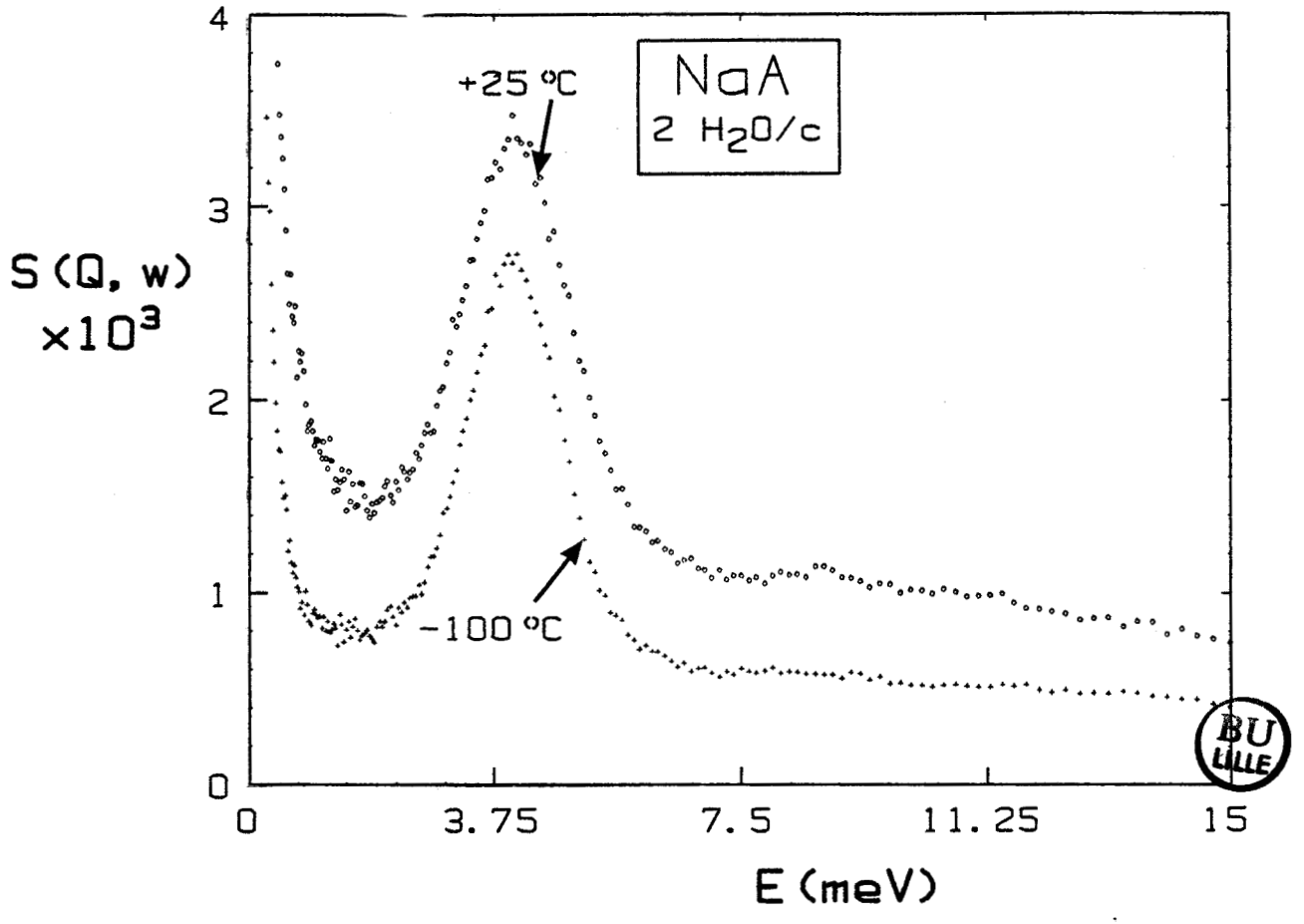


Figure 45: diffusion inélastique basse fréquence en fonction de la température, pour la zéolithe NaA hydratée à 2 m/c en désorption.

c) *mise en évidence de raies en haute fréquence* (>15 meV) : compte tenu du faible rapport signal sur bruit aux forts transferts d'énergie, on a intérêt (29) à présenter les spectres sous forme : $P(\alpha, \beta) = \frac{w^2}{Q^2} S(Q,w)$.

Dans ces conditions, on met en évidence aux basses températures pour les taux d'hydratation supérieurs ou égaux à 8 $m/_c$

- un épaulement vers 20 meV
- un massif vers 65 meV

Nous donnons figure 46 les spectres à -100°C pour la zéolithe NaX hydratée à différents taux. Notons que la partie haute fréquence du spectre n'est pas originale car elle a été obtenue antérieurement par d'autres auteurs (21, 22). En ce qui concerne l'évolution en température du massif à 65 meV, nous avons constaté qu'elle est analogue à celle du massif basse fréquence à 7.5 meV.

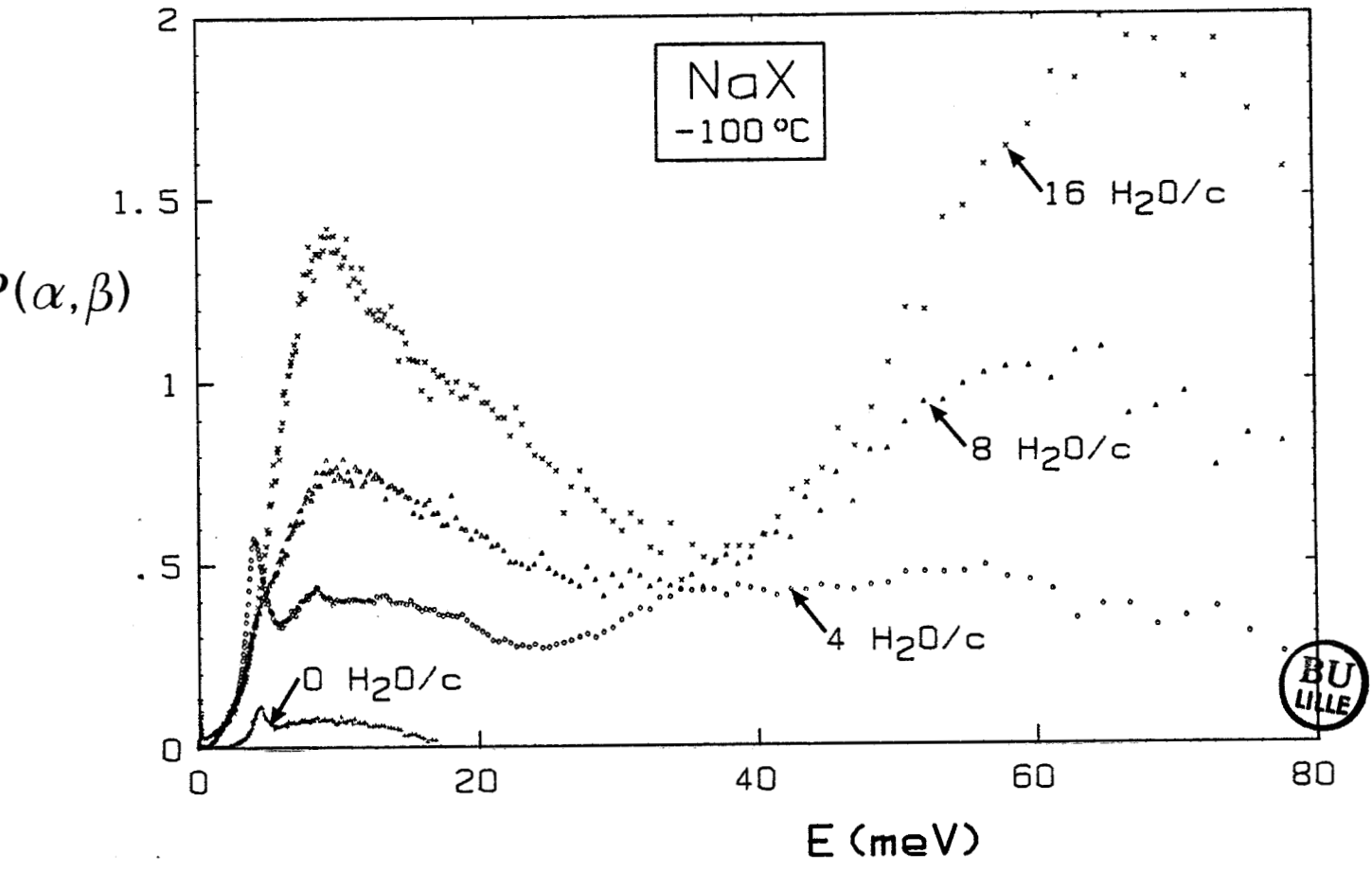


Figure 46: diffusion inélastique entre 0 et 80 meV de la zéolithe NaX, en fonction du taux d'hydratation. T = -100°C.

4.2.4.- INTERPRETATIONS - CORRELATIONS AVEC LES RESULTATS DIELECTRIQUES

4.2.4.1.- Attribution des raies : existence de différents type d'eau

Les raies observées en "diffusion de neutrons", en spectroscopies IR et Raman sur l'eau liquide et la glace sont actuellement bien répertoriées (18). Elles sont attribuées, par tous les auteurs, à des vibrations intermoléculaires en dessous de 200 meV (1600 cm^{-1}) et à des vibrations intramoléculaires au delà.

Pour l'eau liquide à + 25°C, les raies correspondant aux vibrations intermoléculaires qui nous concernent ici sont attribuées par I.I. GUREVITH et Coll.[30] à des mouvements gênés de translation et de rotation des molécules d'eau : respectivement à la translation pour E<15 meV et à la rotation au delà.

Pour la glace, les raies sont mieux résolues et de plus, elles sont légèrement décalées vers les hautes fréquences par rapport à celles de l'eau

liquide comme nous le montrons figure 47 ou nous avons ramené arbitrairement les raies basses fréquences à la même amplitude. On peut remarquer que la glace présente une raie bien définie à 6.5 meV, un massif centré vers 25 meV et une raie vers 67 meV très étalée en fréquences.

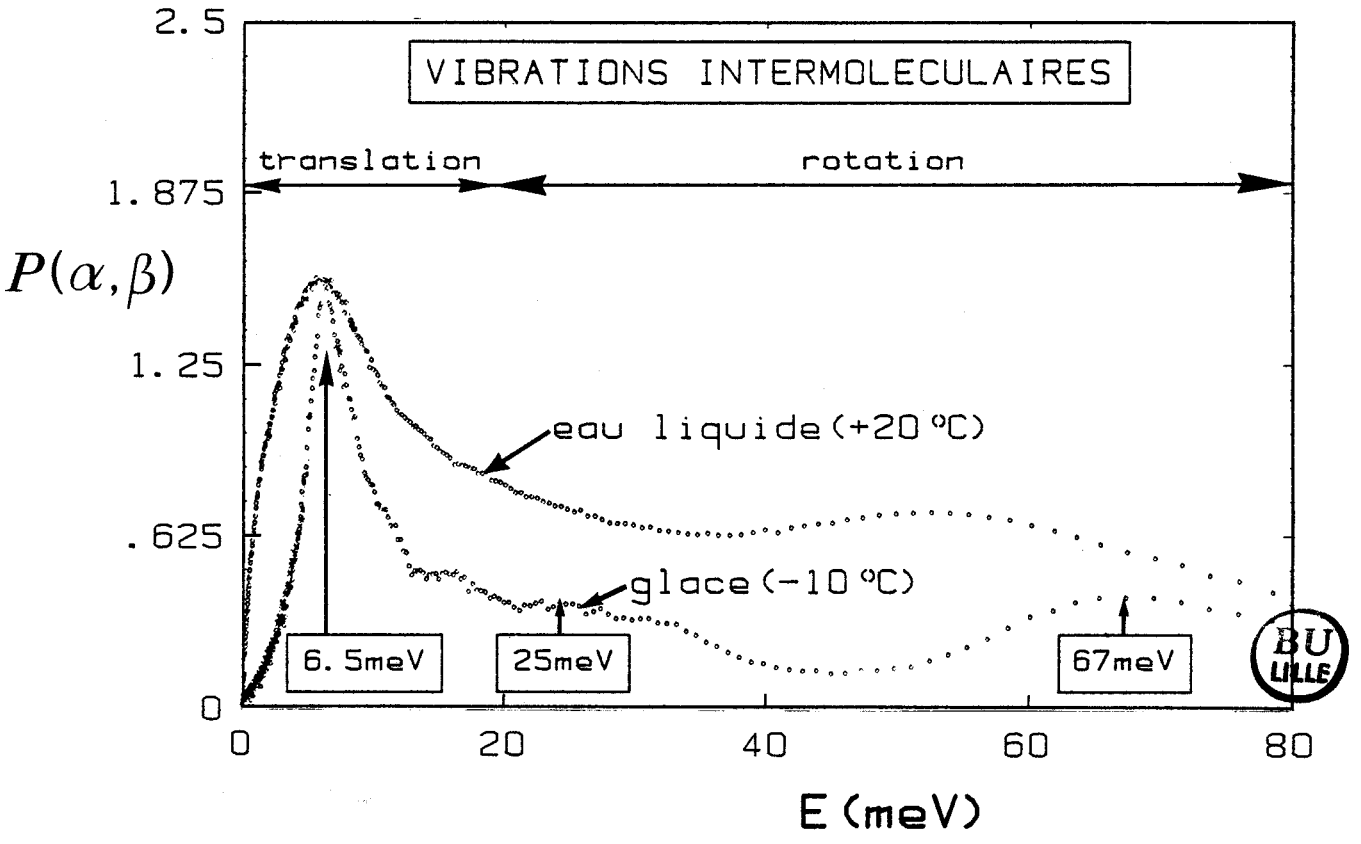


Figure 47: diffusion inélastique entre 0 et 80 meV de la glace (à -10°C) et de l'eau liquide (à +20°C).

A partir de ces informations, nous pouvons proposer une attribution des raies de l'eau adsorbée dans les zéolithes A, X et Y en distinguant 2 cas suivant le taux d'hydratation.

a) *cas des faibles taux d'hydratations* (<8m/c) : la seule raie à 4 meV d'amplitude importante mise en évidence pour ces taux d'hydratations, n'a pas d'équivalent avec l'eau liquide ou la glace. Par conséquent, cette raie est caractéristique de molécules H_2O isolées. D'après la classification que nous avons faite pour l'eau adsorbée (cf. figure 35), ces molécules isolées peuvent être de type "A" et "B", mais pas "C". Cette interprétation est en accord avec les résultats diélectriques présentés au paragraphe 4.1.3. montrant que les premières molécules d'eau adsorbées sont en très fortes interactions avec les cations (eau "A") puis les molécules suivantes sont en inter-

action avec le réseau (eau "B").
Il est possible d'ailleurs que pour les faibles taux d'hydratations les molécules d'eau soient en interaction à la fois avec les cations et le réseau cristallin puisque le "seuil" de 8 molécules par cavité correspond pour les zéolithes NaA et NaX à moins de 1 molécule par cation (environ 0,7). Cette hypothèse a aussi été proposée récemment par P.H. KASAI et Coll. (31) à partir de mesures en RMN haute résolution.

Au total, la raie à 4 meV peut être attribuée à l'eau que nous avons appelée "eau liée" (cf. figure 35).

b) *cas des taux d'hydratations intermédiaires et forts* (>8 m/c) : les raies à 7,5 meV et 65 meV mises en évidence à ces taux d'hydratations pour l'eau adsorbée à $T < 0°C$ sont positionnées à des fréquences voisines de celles de la glace (cf. figures 46 et 47). Ces raies ne peuvent donc pas être attribuées ici à des molécules d'eau isolées mais plutôt à des agrégats de molécules d'eau plus ou moins structurées par les liaisons hydrogènes pouvant exister entre les molécules d'eau de type "C" essentiellement.
En conséquence, nous attribuons les raies à 7,5 meV et 65 meV à l'eau que nous avons appelée "eau libre".

4.2.4.2. - Localisation de "l'eau libre" et de "l'eau liée" : d'après des résultats récents (32), l'eau liquide peut être considérée comme un "gel" constitué de régions structurées par des ensembles de molécules d'eau présentant chacune 4 liaisons hydrogène et dont l'extension est de 8Å environ. Cet ordre de grandeur est voisin des dimensions des grandes cavités des zéolithes A et Faujasites ce qui laisse penser que "l'eau libre" est présente uniquement dans les grandes cavités. Par contre, l'eau "A" en liaison avec les cations peut se trouver de par la position de ceux-ci dans les grandes cavités et aussi dans les petites cavités des blocs sodalites. Une étude en RMN sur les zéolithes A, X et Y (33) vient de montrer d'ailleurs qu'aux très faibles taux d'hydratation l'eau s'adsorbait de préférence dans les blocs sodalites. Néanmoins, la contribution de l'eau de ces cavités est limitée par le fait qu'elles contiennent au maximum 4 molécules (34) contre 30 pour les grandes (1). Or, pour la zéolithe NaA par exemple, on observe la raie à 4 meV jusque 9 molécules par cavité (cf. figure 49) ce qui montre que "l'eau liée" est présente non seulement dans les blocs sodalites mais aussi dans les grandes cavités.
Nous résumons dans le tableau 11, l'attribution proposée pour les raies basses fréquences aux 2 types d'eau adsorbées ainsi que leurs localisation dans les zéolithes A, X et Y.

RAIES	4 meV	7.5 et 65 meV
attribution	eau liée	eau libre
localisation eau	- blocs sodalites - grandes cavités	grandes cavités

Tableau 11 : Attribution des raies et localisation de l'eau absorbée dans les zéolithes A, X et Y.

4.2.4.3.- Réorganisation de "l'eau liée" et de "l'eau libre" en fonction du taux d'hydratation

Nous donnons, figure 48, le spectre de diffusion inélastique basses fréquences (0 - 15 meV) à -100°C de la zéolithe NaX en fonction du taux d'hydratation.

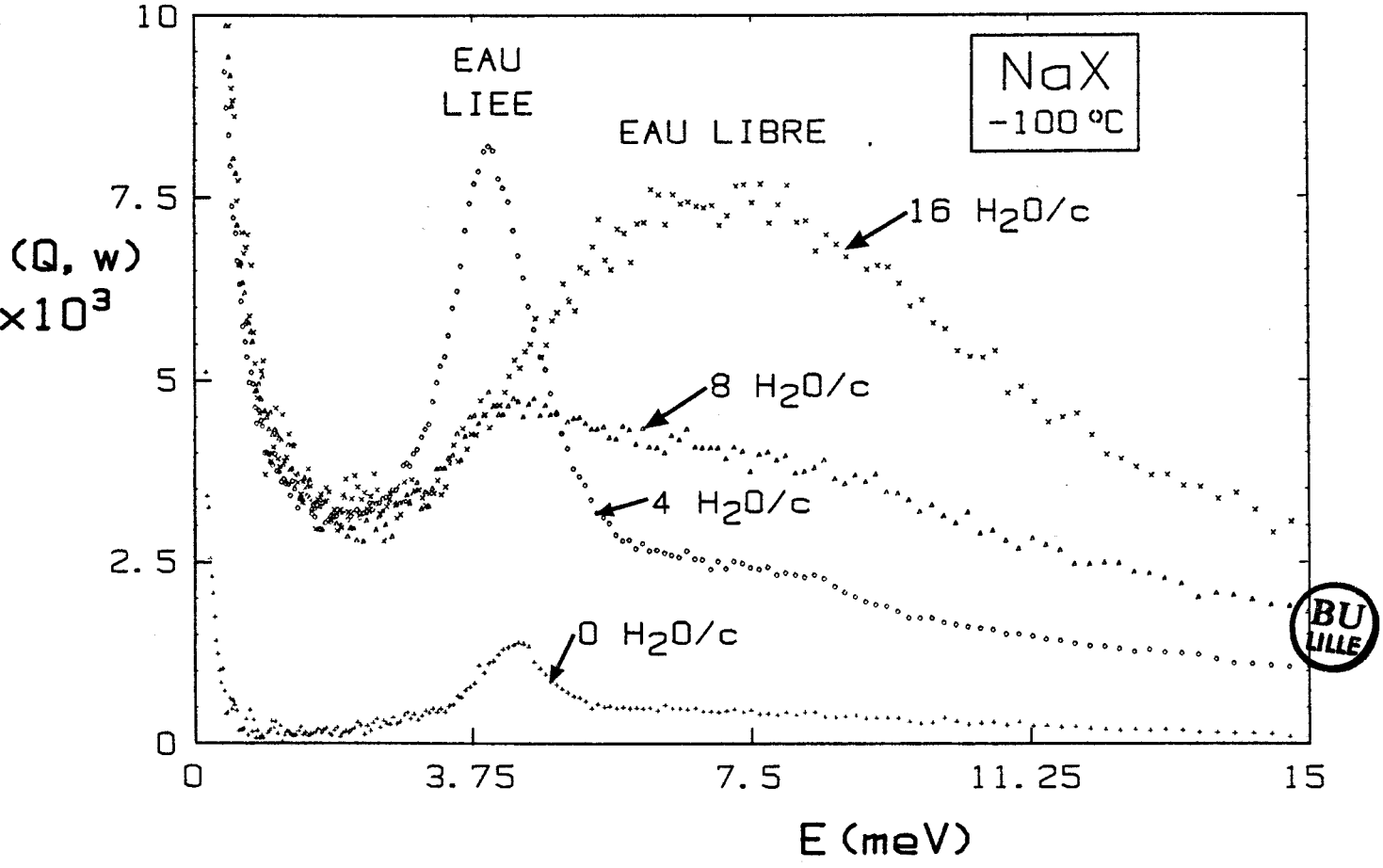


Figure 48: diffusion inélastique basse fréquence de la zéolithe NaX en fonction du taux d'hydratation. T = -100°C.

On peut remarquer tout d'abord que l'échantillon deshydraté (0 m/c) présente un petit pic vers 4 meV qui peut être attribué à l'eau moléculaire résiduelle située dans les blocs sodalites : d'après l'aire de ce pic, il correspond au maximum à 1 molécule par cavité. L'amplitude de ce pic augmente ensuite très fortement jusque 4 m/c puis diminue de façon importante à partir de 8 m/c ou commence à apparaître un épaulement à 7,5 meV. Ceci veut dire d'après les interprétations précédentes (§ 4.2.4.1.) que la quantité "d'eau liée" diminue au profit de "l'eau libre". Celle-ci ne fera qu'augmenter jusqu'à 33 m/c (cf. figure 44) alors que la quantité "d'eau liée" reste contante et peut être estimée à 2 m/c pour les taux d'hydratations supérieurs à 8 m/c. Notons qu'à partir de 8 m/c, l'important étalement en fréquence des raies signifie que les molécules d'eau adsorbées sont très probablement réparties en plus de 2 catégories comme l'a montré une étude par diffraction de rayons X (12) qui en a distingué 5.

Les mêmes résultats et interprétations s'appliquent à la zéolithe NaA sauf dans le seuil d'apparition de "l'eau libre". En effet, on peut le situer vers 8 m/c pour NaX alors qu'il est au delà de 9 m/c comme on peut s'en rendre compte figure 49.

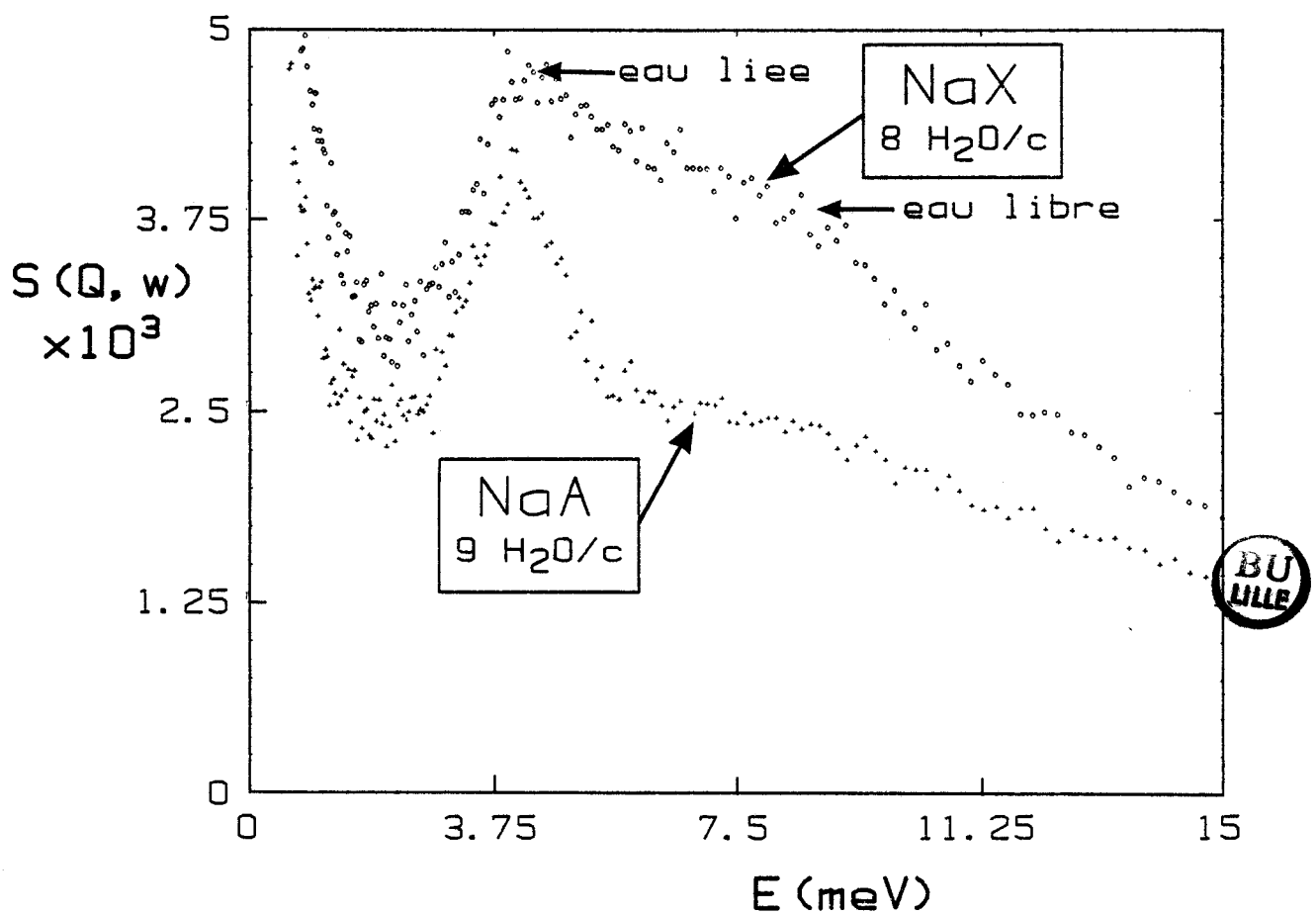


Figure 49: diffusion inélastique basse fréquence des zéolithes NaA et NaX hydratées respectivement à 9 m/c et 8 m/c. T = -100°C.

Cette différence entre les zéolithes A et X peut s'expliquer par le fait qu'il y a plus de cations par grande cavité dans la zéolithe NaA que dans NaX (12 contre 7,5 environ).

En effet, on peut penser que tant qu'il n'y a pas 1 molécule d'eau par cation, il ne peut pas apparaître d'eau libre. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par relaxation diélectrique ou le seuil d'apparition de "l' eau libre" a été chiffré à 12 m/c pour la zéolithe NaA (cf. figure 36).

4.2.4.4.- Cas particulier des très faible taux d'hydratations

Nous avons réalisé comme dans l'étude diélectrique (§ 4.1.3.) des échantillons de zéolithes NaA hydratés à 2 m/c en désorption et en adsorption.

a) *hydratation en désorption* : on observe un pic à 4 meV d'amplitude importante (cf. figure 45) ce qui indique l'existence "d'eau liée" uniquement, et en conséquence une répartition homogène des molécules d'eau dans l'échantillon.

b) *hydratation en adsorption* : on observe un pic à 4 meV de faible amplitude et un épaulement vers 7,5 meV (cf. figure 50 I) qui correspondent à l'existence simultanée "d'eau liée" et "d'eau libre" dans l'échantillon. Ceci est à rapprocher de l'hétérogénéité de la répartition des molécules d'eau dans ce type d'échantillon, mise en évidence par relaxation diélectrique (cf. figure 38).

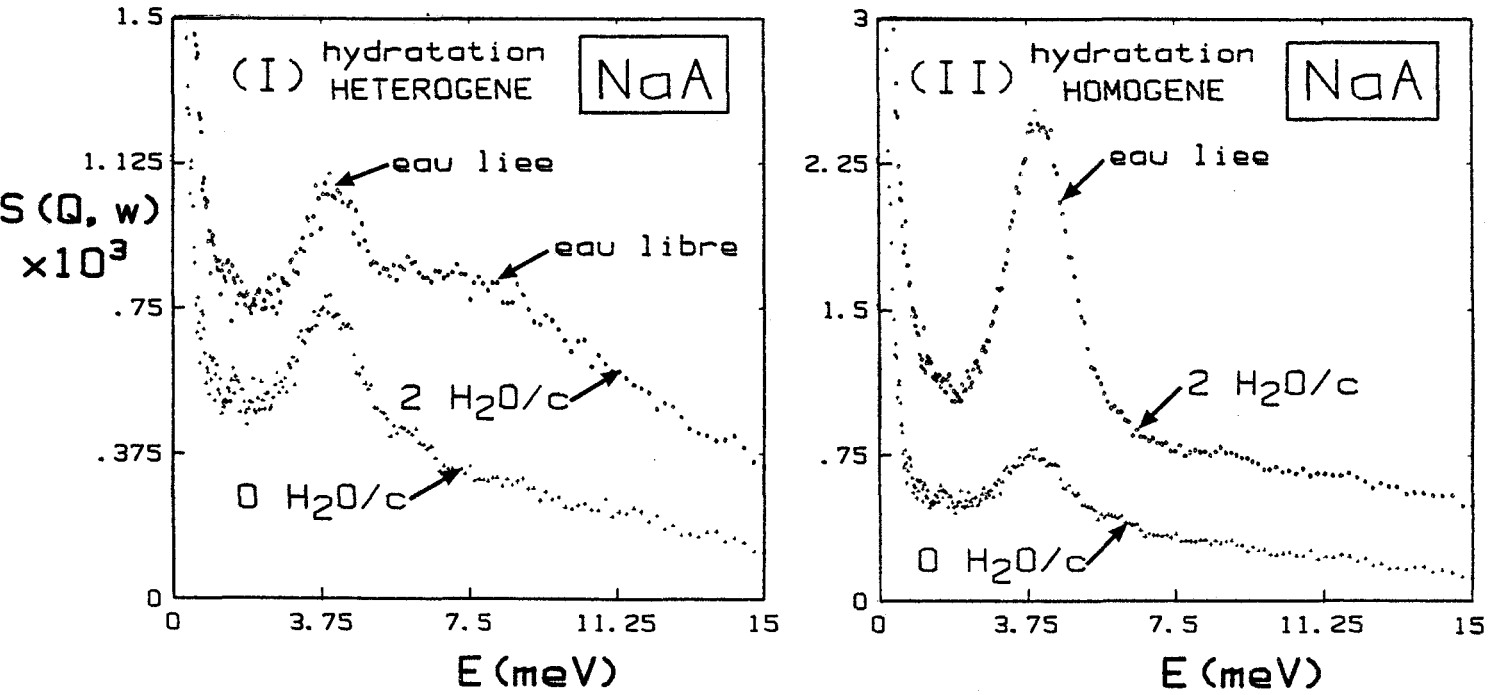


Figure 50: diffusion inélastique basse fréquence de la zéolithe NaA. T = -100°C.

I { (+) : 0 H_2O/C ; (o) : 2 H_2O/C (adsorption)

II { (+) : 0 H_2O/C ; (o) : 2 H_2O/C (adsorption + chauffage)

Comme dans l'étude diélectrique, nous avons chauffé l'échantillon pendant 9 heures à 60°C sans évacuer d'eau. On observe alors (cf. figure 50 II) que l'amplitude de la raie à 4 meV augmente de façon importante et devient analogue à celle obtenue en désorption (cf. figure 45). De plus, l'épaulement à 7,5 meV disparaît. Ceci traduit "l'homogénéisation" de la répartition de "l'eau liée" dans tout l'échantillon au détriment de "l'eau libre".

Ainsi, pour les très faibles taux d'hydratations, comme pour les autres taux, les résultats obtenus par diffusion de neutrons et relaxation diélectrique sont complémentaires. On peut se rendre compte ici que ces deux techniques de mesures sont très sensibles à la présence d'hétérogénéités dans la répartition des molécules d'eau dans les cavités.

4.2.4.5.- Etude de l'existence d'une transition de phase

Nous avons remarqué précédemment que la transition de phase eau liquide-glace s'accompagne d'une modification assez importante de spectre de diffusion inélastique entre 0 et 80 meV (cf. figure 47).
Aussi, si une transition de phase existe pour l'eau adsorbée dans les zéolithes, on devrait voir une modification similaire des spectres.
Nous allons donc effectuer cette étude à partir de l'observation des spectres de diffusion en fonction de la température. Nous distinguons 2 cas suivant le taux d'hydratation.

a) *cas des faibles taux d'hydratations* (<8 m/c) : Nous avons constaté pour les zéolithes NaA et NaX qu'il n'y a pas de modification dans l'allure des spectres entre -190°C et +100°C (cf. figure 45 par exemple). Ce résultat montre que les liaisons hydrogène dans lesquelles les molécules d'eau adsorbées sont impliquées, ne sont pas sensiblement modifiées. Par conséquent, aux faibles taux d'hydratations, l'eau adsorbée ne subit pas de changement d'état et reste sous forme "d'eau liée" avec les cations et le réseau cristallin, sans que l'on puisse la définir comme étant de l'eau liquide ou de la glace.
Ceci explique que du point de vue diélectrique l'énergie d'activation du domaine 2 de la zéolithe NaA reste quasi-constante à ces taux d'hydratations entre -75°C et +75°C (20).

b) *cas des taux d'hydratations intermédiaires et forts* (>8 m/c) :
Contrairement au cas précédent, on observe ici des différences entre les spectres relevés pour T>0°C et T<0°C pour les zéolithes NaA et NaX fortement hydratées (voir par exemple NaX saturée d'eau, figure 51)

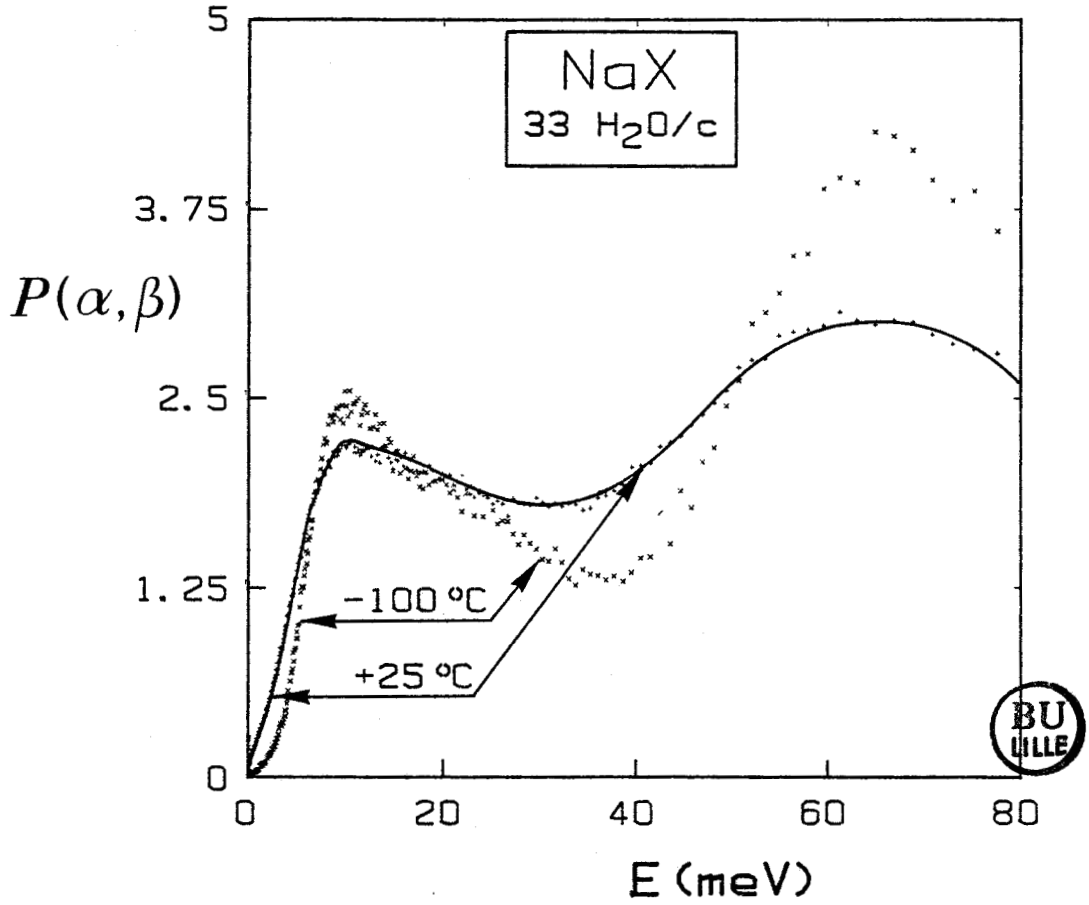


Figure 51: diffusion inélastique entre 0 et 80 meV à -100°C et +25°C de la zéolithe NaX saturée d'eau.

Ces différences correspondent à un changement d'état de l'eau adsorbée mais il faut noter qu'elles sont moins importantes que dans le cas de la transition eau liquide-glace (cf. figure 47).

Pour préciser ce point sur NaX saturée d'eau, nous avons observé plus finement l'évolution des spectres basses fréquences relevés en S(Q,w) de -100°C à +25°C. Ainsi, dans la gamme 0 - 15 meV on observe à +25°C un épaulement vers 4,5 meV alors qu'à -100°C on a un massif beaucoup mieux défini à 7,5 meV (cf. figure 52).

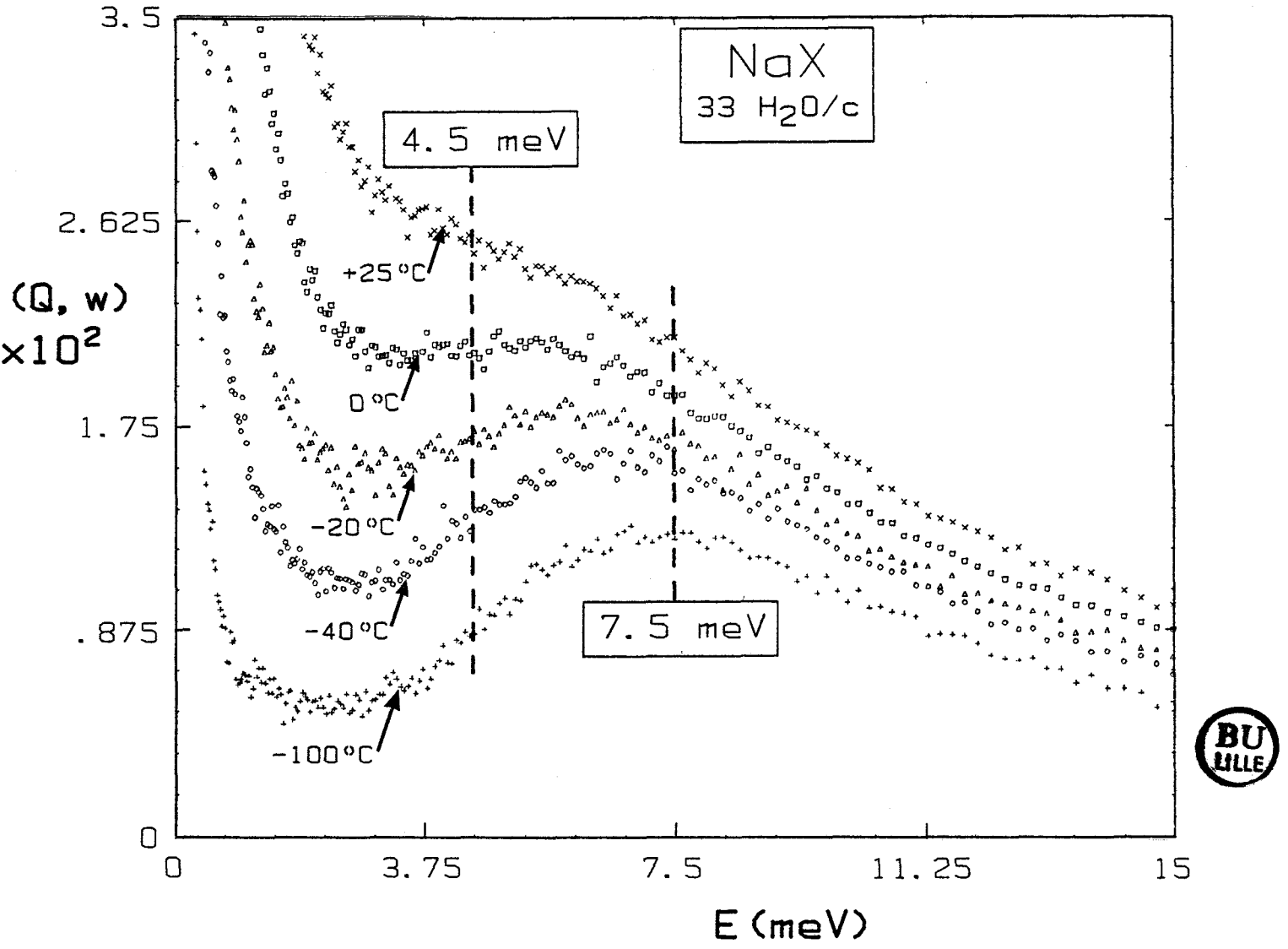


Figure 52: diffusion inélastique basse fréquence en fonction de la température de la zéolithe NaX saturée d'eau.

Selon J. TEXEIRA et Coll.[35] le glissement en fréquence des raies de vibrations intermoléculaires peut être attribué à une modification des liaisons hydrogène engagées par une molécule d'eau.
Dans notre cas, il est probable que l'augmentation en fréquence lorsque la température diminue, soit due à la formation d'un réseau plus structuré de liaisons hydrogène entre les molécules "d'eau libre". Il faut remarquer, d'après la figure 52, que le décalage en fréquence ne s'effectue pas à une température bien précise mais sur une quarantaine de degrès environ (de 0°C à -40°C) ce qui correspond à un changement progressif d'état de l'eau adsorbée plutôt qu'une véritable transition de phase. Cette conception est en accord avec des résultats obtenus par d'autres auteurs à partir de différentes

techniques de mesures telles que la RMN large bande[36], la calorimétrie[37] et l'infrarouge[38] notamment.

c) *nature de l'eau adsorbée au voisinage de 0°C* :

Certains auteurs ont interprété le comportement de l'eau zéolithique en dessous de 0°C comme celle d'une *eau en surfusion*. Rappelons que ce type d'eau est obtenu dans des tubes capillaires et qu'elle gèle à partir de -40°C seulement[35]. Les spectres de diffusion inélastique viennent d'être obtenus sur cette eau mais n'ont pas encore fait l'objet de publication. Néanmoins, grâce à l'obligeance de M.C. BELLISSENT[39] il nous est possible de comparer l'un de ces spectres relevé à -20°C avec celui de l'eau adsorbée à saturation dans la zéolithe NaX (cf. figure 53). Pour faire cette comparaison, nous avons amené arbitrairement les raies basses fréquences des 2 échantillons à la même valeur. Dans ces conditions, on constate que dans toute la gamme de fréquence (0 - 80 meV) les 2 spectres sont assez différents. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces différences.
Par contre, entre l'eau adsorbée et la glace, on peut observer une ressemblance dans la partie très basse fréquence (de 0 à 5 meV) des spectres donnés figures 47 et 53. Cependant, ceci est très limité, c'est pourquoi on peut penser que l'état de l'eau zéolitique est tout à fait particulier, différent de celui de l'eau liquide, de l'eau en surfusion et de la glace. On peut néanmoins dire que pour les forts taux d'hydratation, l'eau adsorbée subit un changement d'état graduel entre 0°C et -40°C depuis un état de type liquide vers un état de type solide.

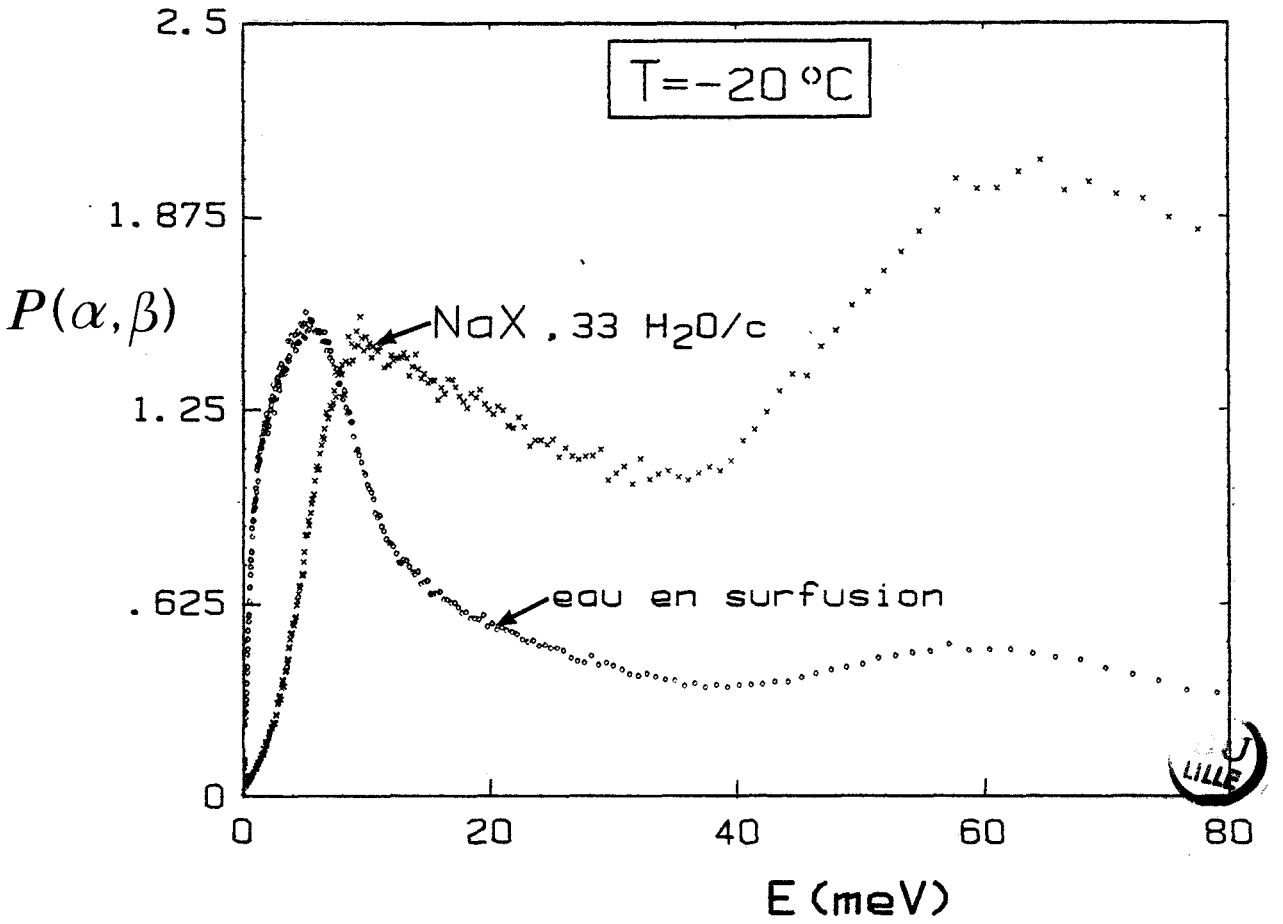


Figure 53: diffusion inélastique entre 0 et 80 meV de l'eau en surfusion et de l'eau adsorbée sur NaX (33 m/c). T = -20°C.

d) *Retour sur les résultats diélectriques (cf. §4.1.4.)*

L'existence de 2 états distincts pour l'eau adsorbée, mise en évidence par diffusion de neutrons, peut expliquer les valeurs différentes de l'énergie d'activation du domaine 2 pour T>0°C et T<0°C aux forts taux d'hydratations (cf. figure 39).

Une question reste posée cependant, à savoir pourquoi l'énergie d'activation varie brutalement alors que le changement d'état de l'eau adsorbée se produit graduellement ? A cela nous n'avons pas de réponse définitive à proposer actuellement. Néanmoins, nous allons proposer une hypothèse après avoir rappelé que l'énergie d'activation du domaine 2 ne caractérise pas directement l'eau adsorbée mais les interactions cations-réseau cristallin-eau adsorbée. Nous

pensons que dans la phase initiale de changement d'état de l'eau adsorbée, au voisinage de 0°C, il se produit une forte augmentation de ces interactions par la formation probable d'agrégats de molécules d'eau dans les grandes cavités. Ceci pourrait conduire en particulier à un blocage des cations par effet stérique avec corrélativement une diminution du rôle d'écran électrostatique dû aux molécules d'eau. Ces 2 effets cumulatifs peuvent expliquer l'augmentation importante pour T<0°C de l'énergie nécessaire aux cations quand ils effectuent des sauts.

CONCLUSION

L'utilisation de 2 techniques de mesures complémentaires : la relaxation diélectrique à large bande de fréquence et la diffusion inélastique de neutrons nous a permis d'apporter des informations nouvelles dans l'étude de l'eau adsorbée dans les zéolithes A, X et Y. En particulier :

1) En fonction du taux d'hydratation : les premières molécules d'eau adsorbées sont en interactions très fortes avec les cations et le réseau cristallin. Cette "eau liée" est prépondérante jusque 8 H_2O par cavité environ. Au delà, il est plus difficile de distinguer différents types d'eau car des molécules d'eau peuvent aussi être en interactions entre elles et former probablement des agrégats de tailles diverses dans les grandes cavités. Cette "eau libre" est finalement prépondérante vis-à-vis de l'eau de solvatation des cations.

2) En fonction de la température :

- aux faibles taux d'hydratations, l'eau adsorbée ne subit pas de transition de phase dans une gamme de température très grande (-190°C, +100°C) ce qui confirme que cette eau est liée et a un comportement très différent de l'eau liquide.

- aux forts taux d'hydratations, l'eau adsorbée subit ici un changement d'état, probablement à cause des agrégats de molécules "d'eau libre" qui, lorsque la température diminue sont progressivement structurés par les liaisons hydrogène.
Ce changement d'état n'est pas une transition de phase de type eau liquide-glace car il se produit graduellement entre 0°C et -40°C. Contrairement au cas précédent, l'eau adsorbée est ici plus proche de l'eau liquide (pour T>0°C)

et de la glace (pour T<0°C). Il en résulte des interactions eau adsorbée-cations très différentes, se traduisant par un doublement de l'énergie d'activation du domaine 2 lors du changement d'état.

CHAPITRE 5 : ETUDE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE DES ZÉOLITHES DE TYPE A, FAUJASITE, MORDENITE, ZSM5, INFLUENCE DU RAPPORT SI/AL

INTRODUCTION

Dans l'utilisation des zéolithes dans le domaine de la catalyse notamment, le rapport Si/Al est un paramètre très important[1]. Actuellement, l'intérêt se porte sur les zéolithes dont le rapport Si/Al est élevé (zéolithes désaluminées et ZSM5 par exemple). C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'obtenir des informations, à partir de la relaxation diélectrique, sur des zéolithes dont le rapport Si/Al est très différent puisqu'il va de 1 à 24. De plus, ces informations sont originales car, à notre connaissance, ce type d'étude n'a été présenté dans la littérature que pour les zéolithes A, X et Y dont les rapports Si/Al varient de 1 à 2,5 seulement.

5.1.- CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES SPECTRES DIELECTRIQUES DES ZEOLITHES A, X,Y,M, ZSM5 A CATIONS SODIUM

Nous avons présenté antérieurement les spectres diélectriques relevés à +25°C de ces zéolithes deshydratées dans les conditions standards (cf. chapitre 3, figures 26 et 27).

Nous avons constaté que toutes ces zéolithes présentent un domaine 2 situé dans la gamme de fréquence de mesure. Celui-ci est toujours distribué et s'étend sur une bande de fréquences d'au moins 4 décades.

Nous résumons dans le tableau 12 les valeurs des paramètres caractéristiques du domaine 2 des 5 zéolithes étudiées.

ZEOLITHES	Rapport Si/ Al	F_c (Hz)	$\Delta\varepsilon'$	ε''_M	E_A (ev)	α (degrés)
NaA	1	500	8.8	2.1	0.51	38
NaX	1.18	3.10^5	8.8	2.7	0.35	28
NaY	2.43	1.5	11.5	2.8	0.77	38
NaM	6	20	16.3	4	0.72	41
NaZSM5	22	20	11.7	2.6	non mesurée	43

Tableau 12 : Valeurs des paramètres caractéristiques du domaine 2 des zéolithes à cations sodium : A,X,Y,M et ZSM5 - Etat deshydraté - T = + 25°C.

A partir des valeurs données dans le tableau 12, on peut voir que les paramètres F_c, $\Delta\varepsilon'$, ε''_M, E_A et α ne sont pas liés de façon simple au rapport Si/Al. Nous ferons cependant quelques remarques concernant les valeurs de ces paramètres :

a) *pour la fréquence critique F_c* : on observe qu'elle varie d'une zéolithe à une autre. On peut donc dire qu'elle dépend principalement de la structure cristalline et du rapport Si/Al. En effet, par exemple pour les zéolithes X et A dont les rapports Si/Al sont voisins mais les structures cristallines différentes, leurs fréquences critiques sont dans un rapport 600 environ. De même, les zéolithes X et Y de même structure mais dont les rapports Si/Al sont différents, ont des fréquences critiques dans un rapport 2.10^5 environ. On remarque aussi que pour des zéolithes de structures et de rapports Si/Al différents, il n'y a pas de relation simple entre leurs fréquences critiques. On ne peut donc pas prévoir la valeur de ce paramètre pour une zéolithe de structure et de rapport Si/Al donné.

b) *pour l'énergie d'activation E_A* : rappelons que dans la gamme limitée de température (150°C) ou nous travaillons, l'énergie d'activation peut être reliée à la fréquence critique du domaine 2 par une loi d'ARRHENIUS : $F_c = F_0 e^{-E_A/kT}$.
Donc, à une température donnée, la fréquence critique dépend de F_0 et E_A. A partir des valeurs de F_c et E_A données tableau 12, on déduit immédiatement la valeur de F_0 à 25°C. Ainsi pour les zéolithes NaX et NaY on obtient respectivement 36 THz et 0,36 THz. Ces 2 valeurs sont dans un rapport 100 alors que les fréquences critiques sont dans un rapport $2x10^5$.

Par conséquent, les valeurs différentes des fréquences critiques sont essentiellement dues aux énergies d'activation. Ceci explique aussi qu'à une énergie d'activation élevée (pour NaY et NaM par exemple) corresponde une fréquence critique peu élevée.

c) *pour les amplitudes ε''_M et $\Delta\varepsilon'$* : les écarts sont inférieurs à un facteur 2. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer la valeur approchée du moment dipolaire associé à un cation. Nous ne donnerons pas le détail des calculs qui sont d'un intérêt limité. Nous pouvons préciser cependant que dans tous les cas les valeurs sont compatibles avec les données cristallographiques car elles sont au maximum égales à 18 D pour NaZSM5 (cf. §3.2.2.c). Signalons aussi que pour les zéolithes NaA et NaZSM5 de rapports Si/Al respectifs 1 et 22, nous avons calculé les moments dipolaires associés à un système élémentaire de cations dans l'hypothèse simplificatrice ou la distance de corrélation "δ" est la même, dans les 2 zéolithes (i-e 8Å). Les valeurs trouvées sont comparables de l'ordre de 45 ± 15 D.

d) *pour la distribution* α: les valeurs sont toutes voisines de 40° (sauf pour NaX) ce qui est très élevé (cf. chapitre 1, figure 9). On peut constater que ces valeurs importantes correspondent à des fréquences critiques basses (inférieures à 1 kHz). Or, dans cette gamme de fréquence, la contribution du domaine 1 est non négligeable (cf. figure 10). C'est pourquoi, pour toutes les zéolithes (autres que NaX), les valeurs de sont entachées d'erreurs. Pour obtenir des valeurs significatives de α il est donc nécessaire de séparer le domaine 2 du domaine 1. Ceci peut être réalisé en hydratant l'échantillon car le domaine 2 se déplace vers les hautes fréquences (cf. figure 36) alors que le domaine 1 ne se déplace quasiment pas [2].

Ces remarques d'ordre général étant faites, nous allons considérer séparément les zéolithes de type A, Faujasites, mordénites et ZSM5.

5.2.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE A

Nous allons comparer les propriétés diélectriques de 2 zéolithes NaA de rapports Si/Al différents : respectivement 1 et 1,25 notées NaA (1) et NaA (1,25).

La première provient d'un lot industriel fourni par RHONE-POULENC et la seconde a été synthétisée par J.L. GUTH et Coll.[3] à partir de solutions de silicate et d'aluminate de sodium. D'après les diagrammes de diffraction de rayon X, les auteurs estiment que cette zéolithe est bien cristallisée. Les formules chimiques de ces 2 zéolithes sont les suivantes :

NaA (1) : $Na_{96}\ (AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96}\ \ nH_2O$

NaA (1,25) : $Na_{85,5}\ (AlO_2)_{85,5}(SiO_2)_{106,5}\ \ n'H_2O$

a) *état deshydraté* : les spectres diélectriques relevés à +25°C de ces zéolithes traitées dans les conditions standards sont données figure 54.

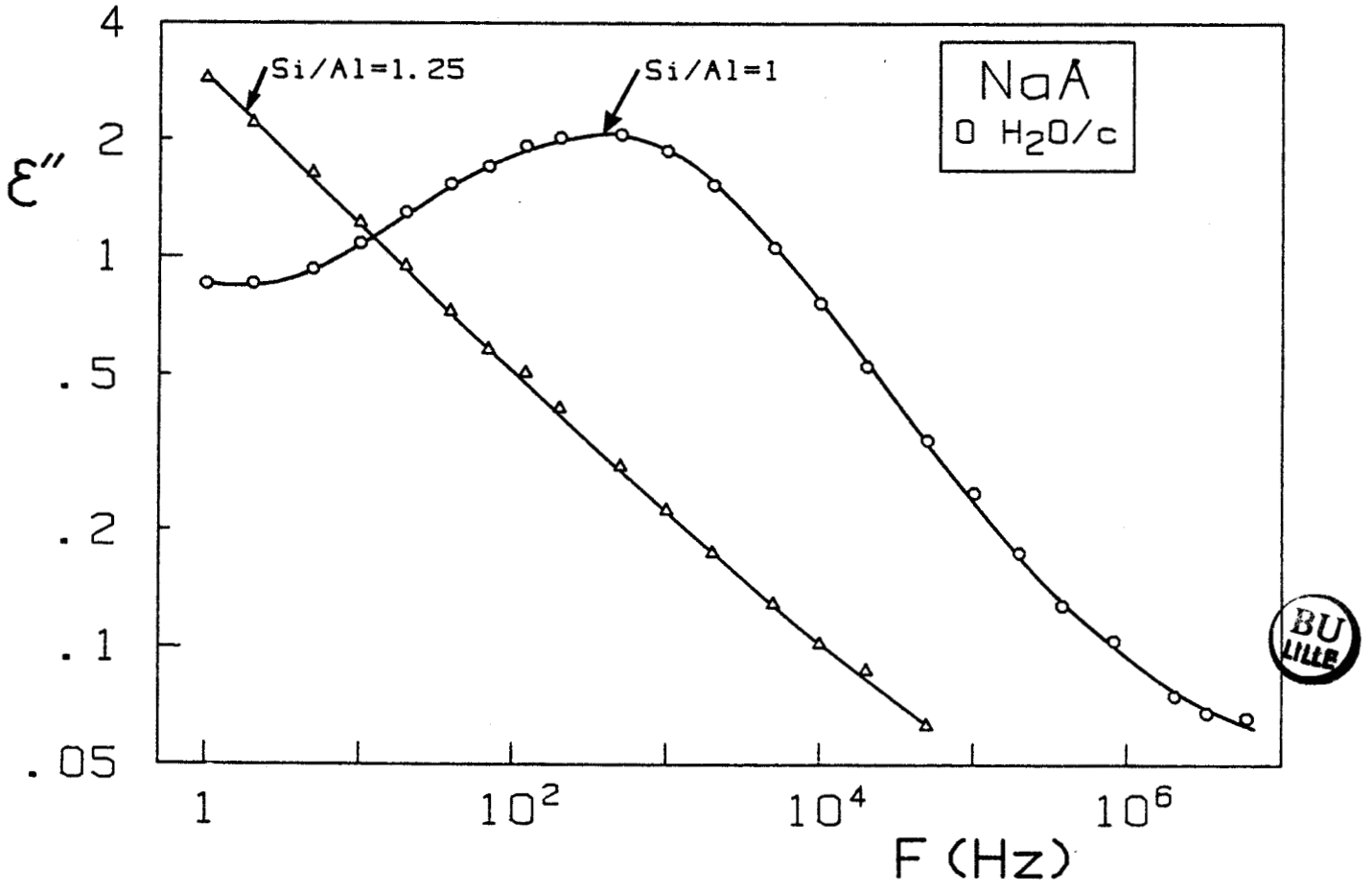


Figure 54: spectres diélectriques des zéolithes NaA(1) et NaA(1.25) déshydratées à 400°C. T = +25°C.

On observe l'existence du domaine 2 sur NaA(1) seulement. Pour NaA(1,25) le domaine 2 n'apparait pas nettement dans la gamme de fréquences de mesures. De plus, on sait qu'aux basses fréquences, le domaine 2 est fortement perturbé par le domaine 1.
Par conséquent nous avons réhydraté cette zéolithe pour savoir si son spectre présente un domaine 2.

b) *état réhydraté* : nous donnons figure 55 les spectres diélectriques relevés à +25°C des 2 zéolithes NaA réhydratées à 5 molécules par cavité.

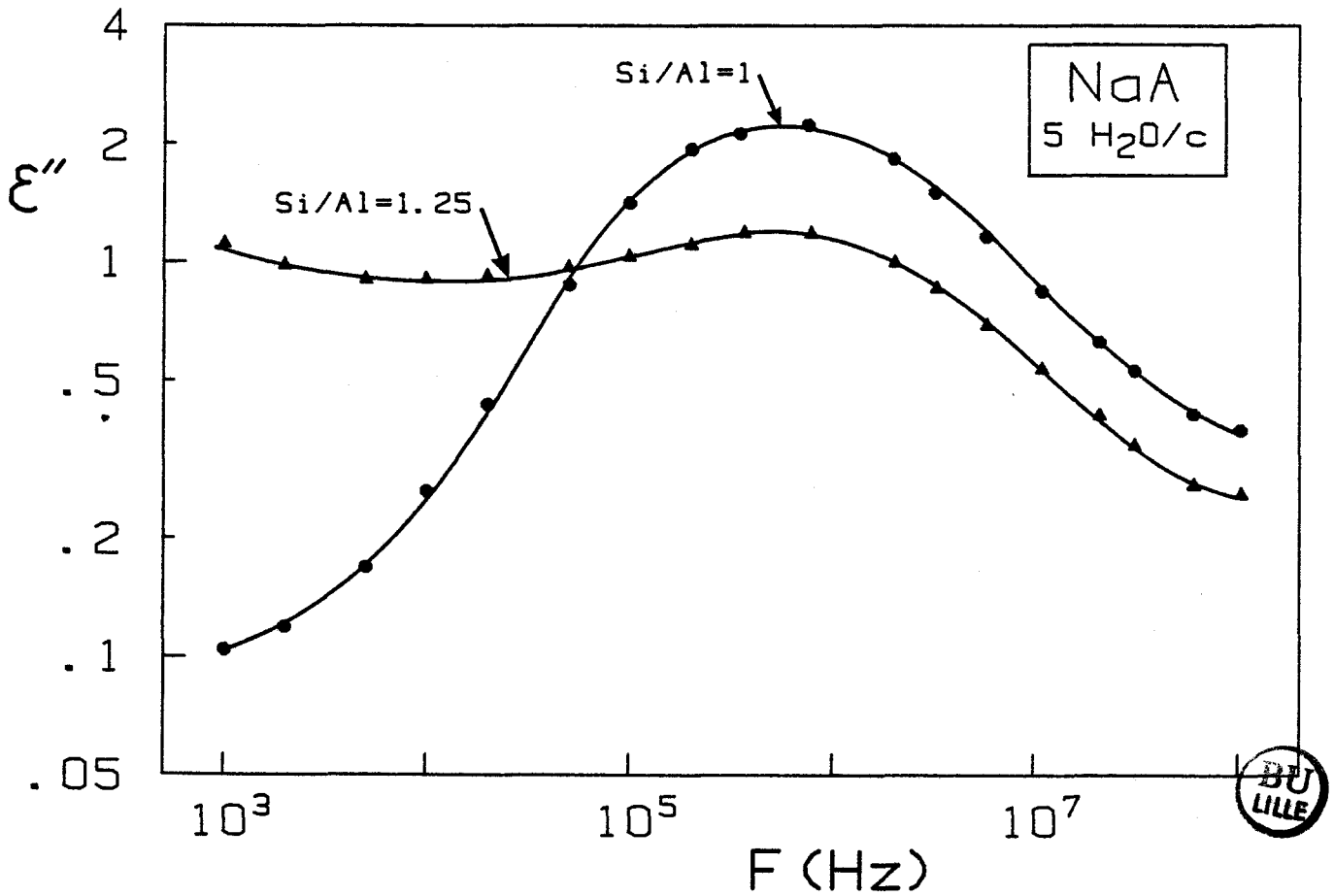


Figure 55: spectres diélectriques des zéolithes NaA(1) et NaA(1.25) hydratées à 5 H_2O/C. T = +25°C.

On constate que les zéolithes NaA(1) et NaA(1,25) présentent à l'état hydraté un domaine 2 situé en moyennes fréquences. Les fréquences critiques de ces domaines sont analogues mais par contre les amplitudes et surtout les distributions sont très différentes. Signalons que pour des taux d'hydratation supérieurs il n'y a pas de modification dans l'allure des spectres.

Compte tenu de l'interprétation de la distribution du domaine donnée dans le chapitre 3, nous pensons que la zéolithe NaA(1,25) :

- a une répartition plus hétérogène que NaA(1) des atomes de silicium et d'aluminium dans le réseau cristallin.

- comporte beaucoup plus de défauts dans le réseau que NaA(1).

Ce dernier effet est sans doute prépondérant puisque nous avons vu au chapitre 3 que l'hydratation atténue fortement les hétérogénéités du rapport Si/Al. Il n'est pas possible à partir de la relaxation diélectrique de déterminer la quantité de défauts présents ni leur répartition géométrique dans l'échantillon. Par contre, on peut dire qu'un seul défaut peut perturber les mouvements des cations du voisinage occupant un volume de 2000 $\mathring{A}^3$ environ ce qui pour un grain de zéolithe de 1 µm de rayon représente approximativement 10^{-9} fois son volume. Il semble alors que la quantité de défauts présents dans NaA(1,25) ne soit pas suffisante pour être détectée par diffraction de rayons X car les diagrammes effectués sur NaA(1) et NaA(1,25) sont analogues[3]. Elle est cependant suffisante pour être détectée par la relaxation diélectrique.

Nous voyons donc, à partir du cas des zéolithes A que la relaxation diélectrique peut servir de méthode simple de caractérisation de la cristallinité d'une zéolithe synthétique.

5.3.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE

Nous allons distinguer 2 cas suivant la valeur du rapport Si/Al : tout d'abord les zéolithes X et Y dont les rapports vont jusqu'à 2,4 puis les zéolithes Y désaluminées de rapports supérieurs à 3.

5.3.1.- CAS DES ZEOLITHES X ET Y

Nous avons étudié 8 Faujasites synthétiques provenant de UNION CARBIDE et LAPORTE INDUSTRIES dont les rapports Si/Al varient de 1,18 pour NaX à 2,43 pour NaY.

a) *état deshydraté* : nous présentons figure 56 les spectres diélectriques relevés à +25°C de 3 de ces zéolithes à l'état deshydraté : NaX(1,18), NaX(1,74) et NaY(2,43). Pour NaX(1,18) et NaX(1,74), nous avons représenté seulement le domaine 2 pour raison de clarté.

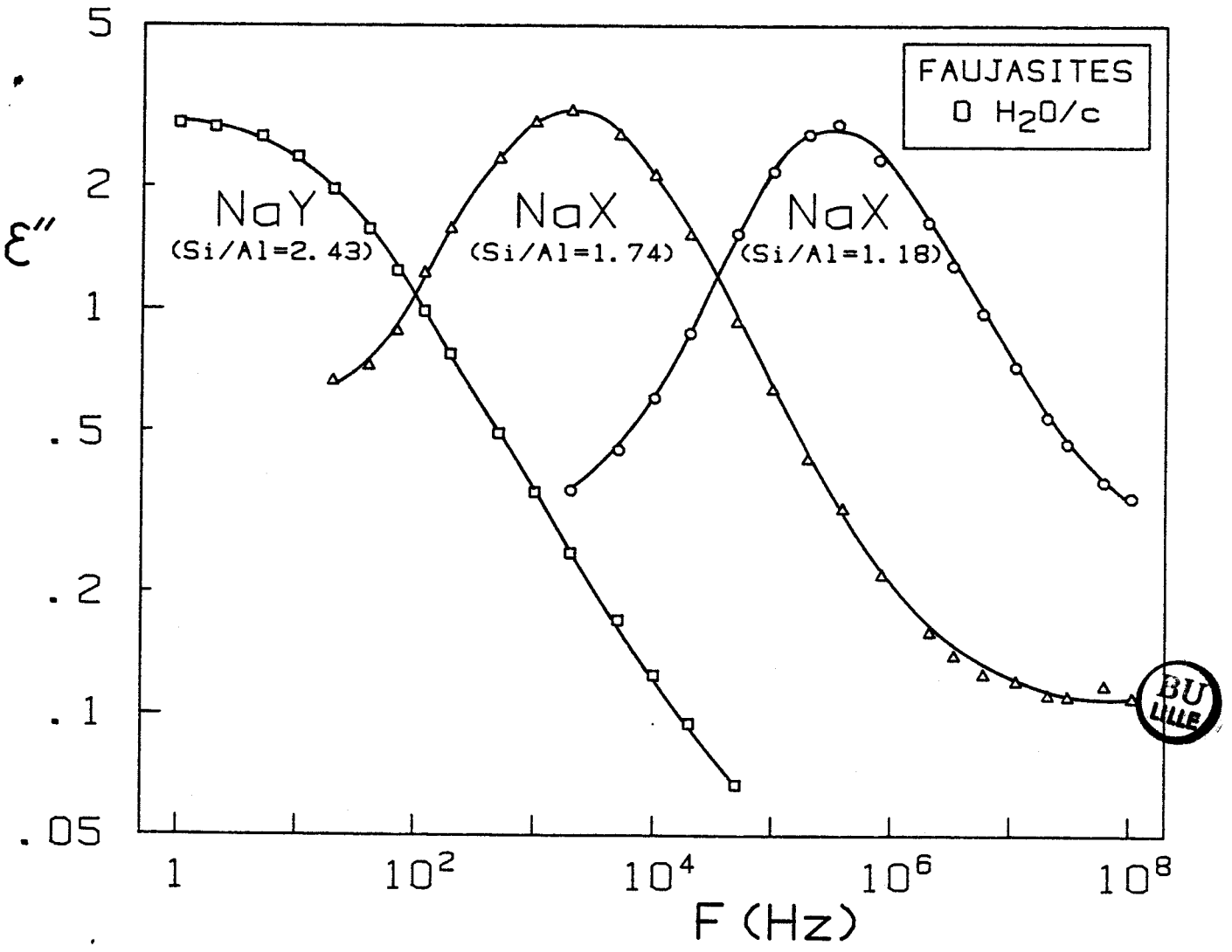


Figure 56: spectres diélectriques de 3 zéolithes synthétiques NaX et NaY déshydratées à 400°C. T = +25°C.

On peut constater comme pour les zéolithes A que le domaine 2 se déplace vers les basses fréquences lorsque le rapport Si/Al augmente. Par contre ici, contrairement aux zéolithes A, l'amplitude ε''_M ne change pas, en première approximation, avec le rapport Si/Al.

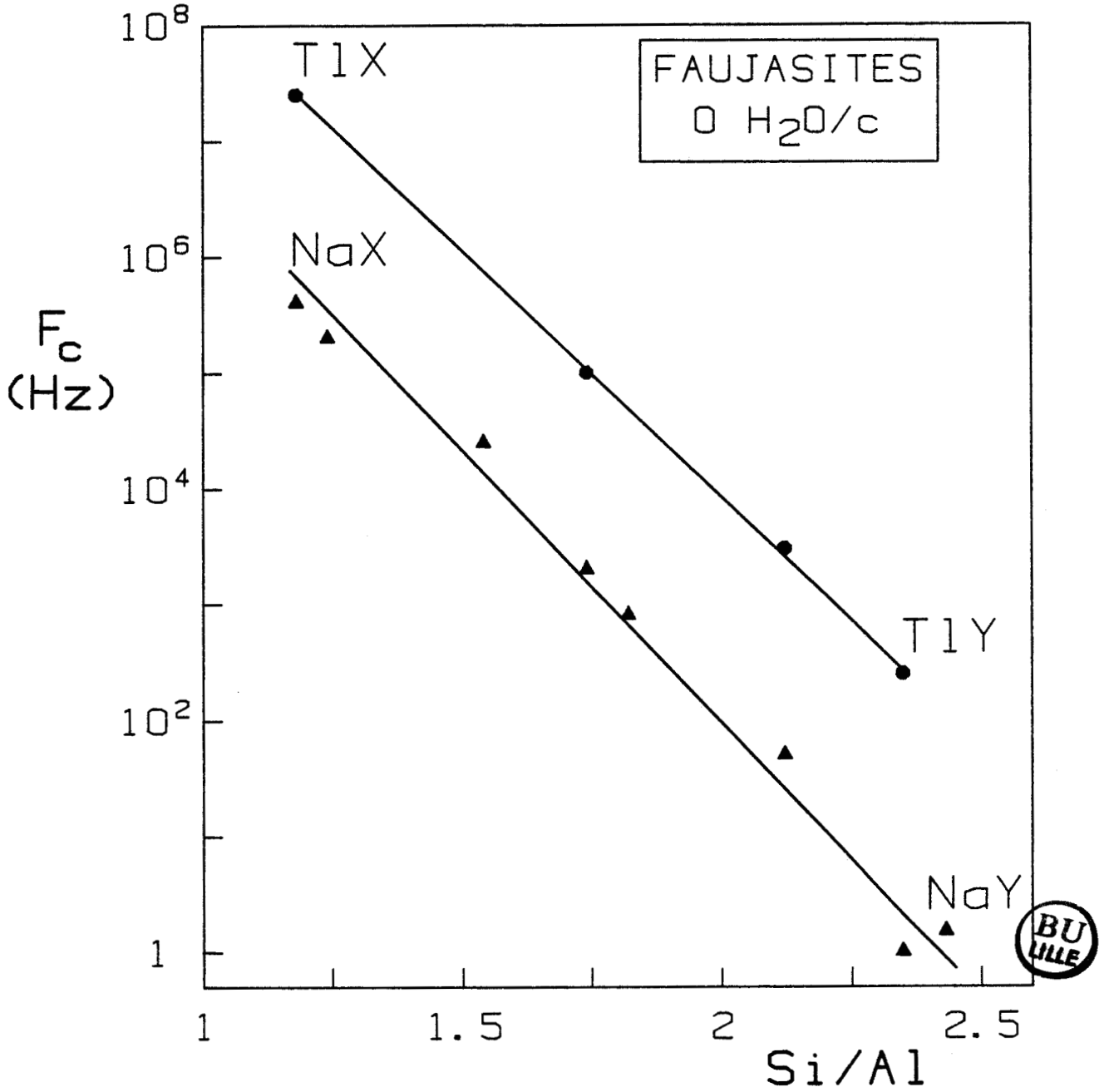
Plus précisément si l'on trace l'évolution de la fréquence critique du domaine 2 des Faujasites en fonction du rapport Si/Al, on se rend compte qu'elle diminue quasi exponentiellement lorsque ce rapport augmente. Nous avons représenté aussi (cf. figure 57) la courbe obtenue avec les zéolithes contenant uniquement des cations thallium.
On remarque dans ce cas que les fréquences critiques sont supérieures à celles des zéolithes à cations sodium et qu'elles diminuent aussi exponentiellement lorsque Si/Al augmente. On peut penser dès lors que cette évolution est indépendante du type de cation monovalent présent dans les différentes zéolithes.

Pour expliquer la diminution de fréquence critique entre les zéolithes X et Y, il faut se rappeler que ces zéolithes ont la même structure mais pas le même nombre de cations par maille cristalline : 86 pour NaX contre 56 pour NaY. D'après les études faites par diffraction de rayons X[4,5,6], la différence essentielle se situe au niveau du taux d'occupation des sites III' : ainsi dans les zéolithes X il y aurait jusqu'à 38 cations dans ces sites alors qu'il n'y en aurait quasiment pas dans les zéolithes Y. Ceci a d'ailleurs été interprété théoriquement par E. DEMPSEY[7] qui a montré que les sites III' étaient moins stables que les sites I, I' et II qui de ce fait sont occupés en priorité par les cations. Compte tenu du nombre de ces sites par maille cristalline (cf. chapitre 1, tableau 3) tous les cations des zéolithes Y peuvent occuper des sites stables.

Nos résultats confirment cette étude théorique dans la mesure ou nous montrons que les configurations de cations sont effectivement beaucoup plus stables dans les zéolithes Y que dans les zéolithes X :

- d'une part car pour les déstabiliser, il faut apporter une énergie nettement supérieure à celles des zéolithes X (0,77 eV pour NaY contre 0,35 eV pour NaX).

- d'autre part car le nombre de transitions polycationiques par unité de temps est beaucoup plus faible que dans les zéolithes X (1,5 pour NaY contre 3.10^5 pour NaX) ce qui tend à montrer que les transitions polycationiques sont déclenchées de préférence par les cations situés dans les sites les moins stables.



BU LILLE

Figure 57: évolution à 25°C de la fréquence critique du domaine 2 des faujasites synthétiques déshydratées à 400°C.

b) *état hydraté* : lorsqu'on rehydrate les Faujasites on constate pour le domaine 2 d'une part que sa fréquence critique se déplace vers les hautes fréquences et d'autre part que sa distribution diminue. Nous avons donné antérieurement pour les 3 échantillons NaX (1,18), NaX (1,74) et NaY (2,43) les évolutions de F_c et de α en fonction de l'hydratation (cf. chapitre 3, figures 28 et 29). Nous allons considérer ici plus particulièrement le paramètre α. Nous avons vu qu'au delà de 10 molécules par cavité la valeur de α est constante et vaut 20° quel que soit le rapport Si/Al. Ceci peut être considéré comme une propriété caractéristique des zéolithes de type Faujasite. A partir de cette remarque, nous avons comparé des lots de Faujasites synthétiques de différentes provenances et les avons traité dans les conditions standard.

Pour les zéolithes NaX de rapport Si/Al voisin de 1,2 nous avons étudié 4 lots. Les résultats obtenus sur ces échantillons réhydratés sont quasiment les mêmes du point de vue de la distribution du domaine 2

Pour les zéolithes NaY de rapport Si/Al voisin de 2,4 nous avons aussi étudié 4 lots. Dans ce cas les spectres diélectriques sont un peu plus distribués.
Nous donnons par exemple figure 58 les spectres à 25°C de 2 lots provenant de UNION CARBIDE et réhydratés à 10 m/c. Pour mettre en évidence l'écart dans les distributions, nous avons superposé les domaines 2 de manière à ce que les fréquences critiques et les amplitudes maximales coïncident.

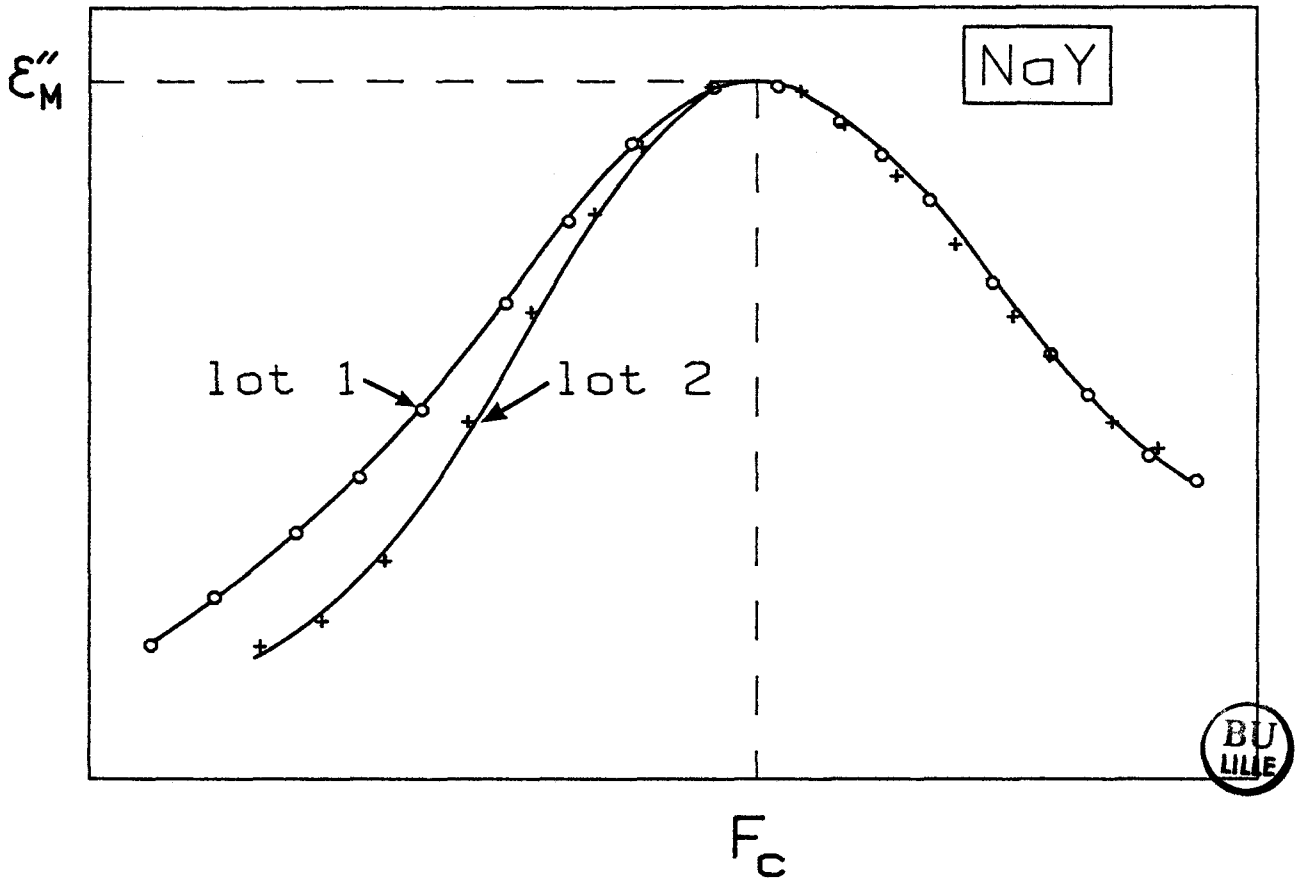


Figure 58: comparaison des domaines 2 de 2 lots de zéolithes NaY hydratées à 10 H_2O/C. T = +25°C.

On constate que l'écart porte uniquement sur les fréquences inférieures à F_c. D'après l'interprétation de la distribution donnée au chapitre 3 ceci est lié à des hétérogénéités en plus grand nombre dans le lot 1. Ces hétérogénéités provenant de la synthèse, reflètent une moins bonne cristallisation qui se traduit par la présence de défauts de réseau en plus grand nombre dans le lot 1. Signalons aussi que des variations dans le rapport Si/Al ont été mis en évidence par J.L. GUTH et Coll.[8] par diffraction de rayons X dans le réseau cristallin des zéolithes Y. Néanmoins, ces variations sont trop faibles, à notre avis, pour être détectées ici par relaxation diélectrique.

Ainsi, nous voyons que la méthode diélectrique permet de distinguer assez facilement parmi différents lots de zéolithes synthétiques celui dont la cristallinité est la meilleure.

5.3.2.- CAS DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES

Nous avons utilisé 7 zéolithes Y désaluminées de manière à déterminer l'évolution du domaine 2 des Faujasites synthétiques en fonction du rapport Si/Al. Les échantillons étudiés ont été réalisés dans 2 laboratoires par

des méthodes différentes :

- au laboratoire de H.K. BEYER par l'action de $SiCl_4$ sur la zéolithe NaY à haute température[9]. Les rapports Si/Al fournis, déterminés par diffraction de rayons X sont respectivement 3,7; 6,2; 11; 18 et 24 environ[10].

- au laboratoire de D. DELAFOSSE par un traitement hydrothermique de la zéolithe Y ammoniée suivi d'un traitement acide. Les rapports Si/Al fournis, déterminés par RMN haute résolution sont de 4,5 et 18 environ[11].

Nous avons soumis les 7 zéolithes à un échange par NaCl à 0,1 M puis nous avons effectué la préparation standard (cf. § 2.1.4.). Par la suite, nous notons ces zéolithes suivant leur rapport Si/Al : NaY-D_e 3,7; NaY-D_e 4,5; etc...

a) *état desydraté* : pour tous les échantillons étudiés, les spectres diélectriques relevés à 25°C ne présentent pas de domaine 2 comme nous le montrons figure 59 ou l'on peut comparer le spectre d'une zéolithe NaY désaluminée à celui de la zéolithe NaY de départ.

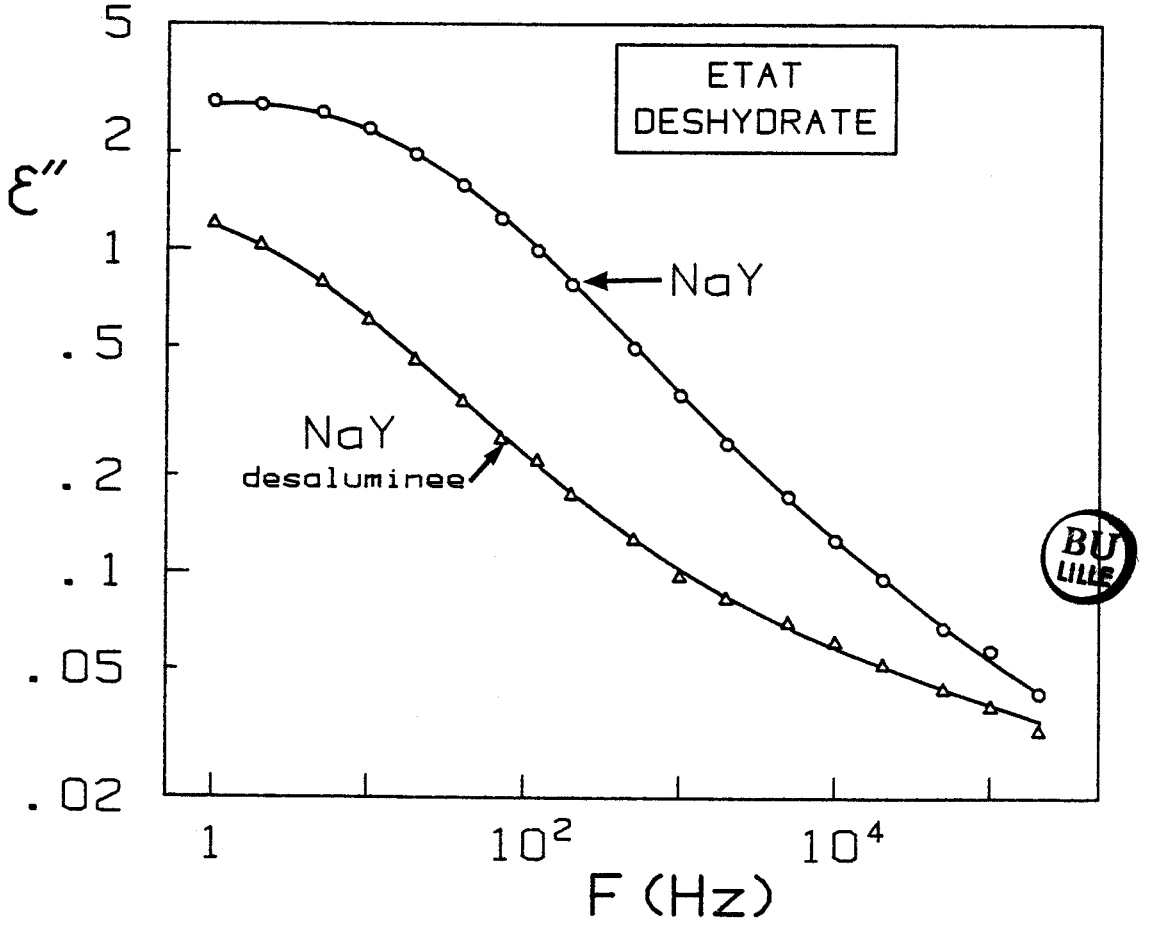


Figure 59: spectres diélectriques de NaY et NaY désaluminée, déshydratées à 400°C. T = +25°C.

Pour savoir si ces échantillons présentent un domaine 2, nous les avons réhydratés.

b) *état rehydraté* : nous avons réhydraté tous les échantillons jusqu'à saturation pour être assuré de mettre en évidence le domaine 2, s'il existe. Dans ces conditions, les spectres diélectriques relevés à +25°C montrent effectivement l'existence d'un domaine 2 pour tous ces échantillons. Seul l'échantillon de rapport Si/Al = 24 ne présente pas un domaine 2 bien dégagé du domaine 1 car son amplitude est faible. Nous donnons ce spectre figure 60, ainsi que celui de la zéolithe NaY de départ (Si/Al = 2,4) et celui de la zéolithe de rapport intermédiaire Si/Al = 11. On constate sur ces spectres essentiellement une diminution de l'amplitude maximale du domaine 2 lorsque le rapport Si/Al augmente. Ceci est précisé figure 61, où nous avons représenté l'évolution, à +25°C, de l'amplitude maximale du domaine 2 en fonction du rapport Si/Al des zéolithes Y désaluminées.

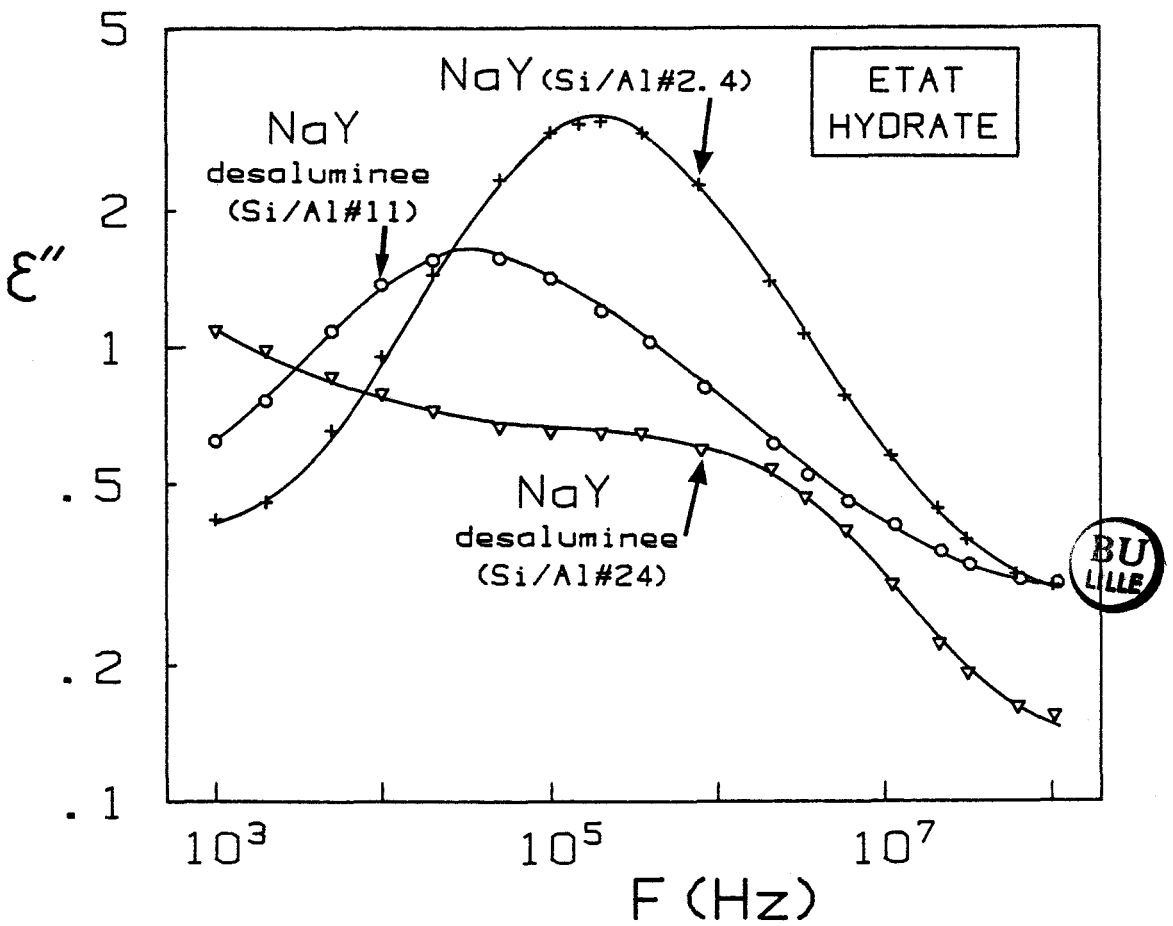
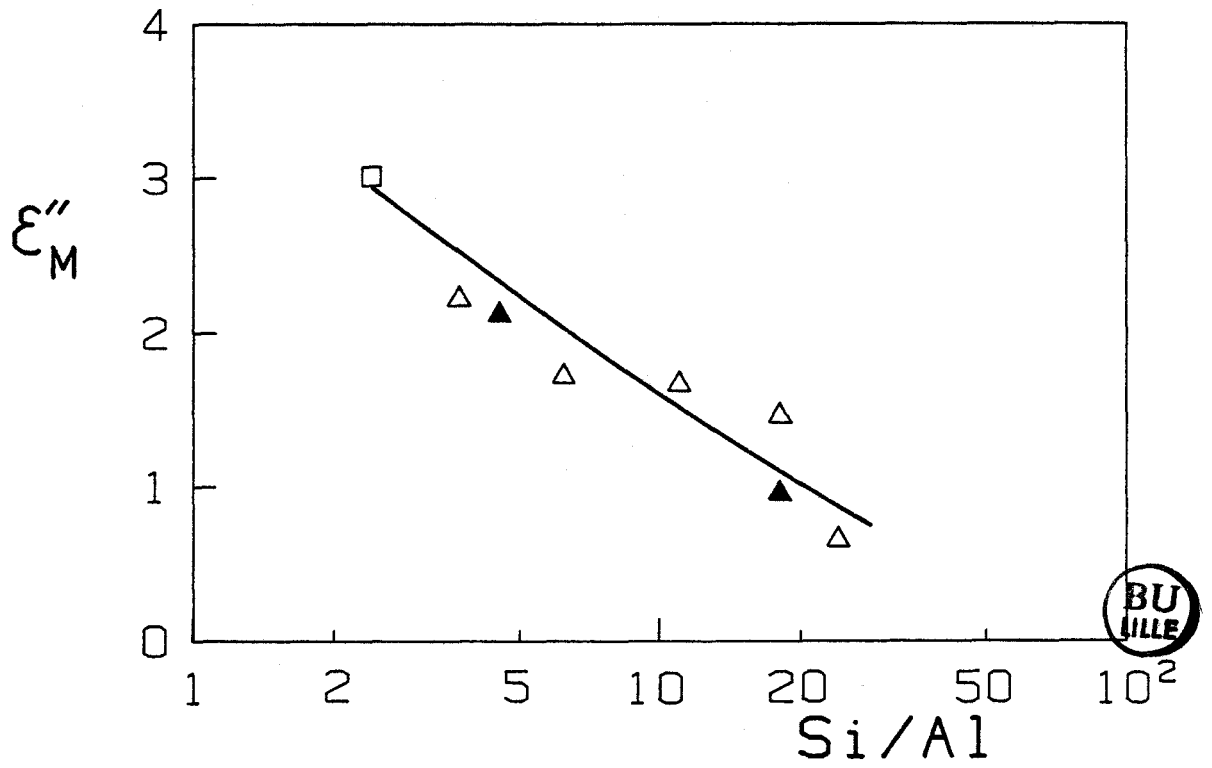


Figure 60: spectres diélectriques de NaY, NaY-De 11 et NaY-De 24 hydratées. T = +25°C.



BU LILLE

Figure 61: évolution de l'amplitude maximale du domaine 2 des zéolithes Y désaluminées. T = +25°C.
(□) NaY
(△) zéolithes Y désaluminées par $SiCl_4$
(▲) zéolithes Y désaluminées par traitement hydrothermique

c) *discussion* : pour interpréter la diminution importante de l'amplitude du domaine 2 en fonction du rapport Si/Al, on peut envisager tout d'abord l'hypothèse d'une destruction progressive de la structure. Si l'on extrapole la courbe donnée figure 61, on obtient $\varepsilon''_M = 0$ pour Si/Al$\#$ 50, ce qui correspond à une destruction totale du réseau. Or d'après des mesures faites en RMN haute résolution par C.A FYFE et Coll.[12], il est possible de désaluminer quasiment complètement la zéolithe Y (d'où Si/Al$\gg$50) sans perte de cristallinité ni d'homogénéité. Par conséquent, l'effet que nous observons n'est pas lié à la destruction de structure. De ce fait, il est particulièrement intéressant à étudier : aussi nous représentons l'évolution de l'amplitude $\Delta\varepsilon$ en fonction du rapport Si/Al (cf. figure 62) qui, rappelons le, est proportionnelle à la polarisation électrique du matériau.

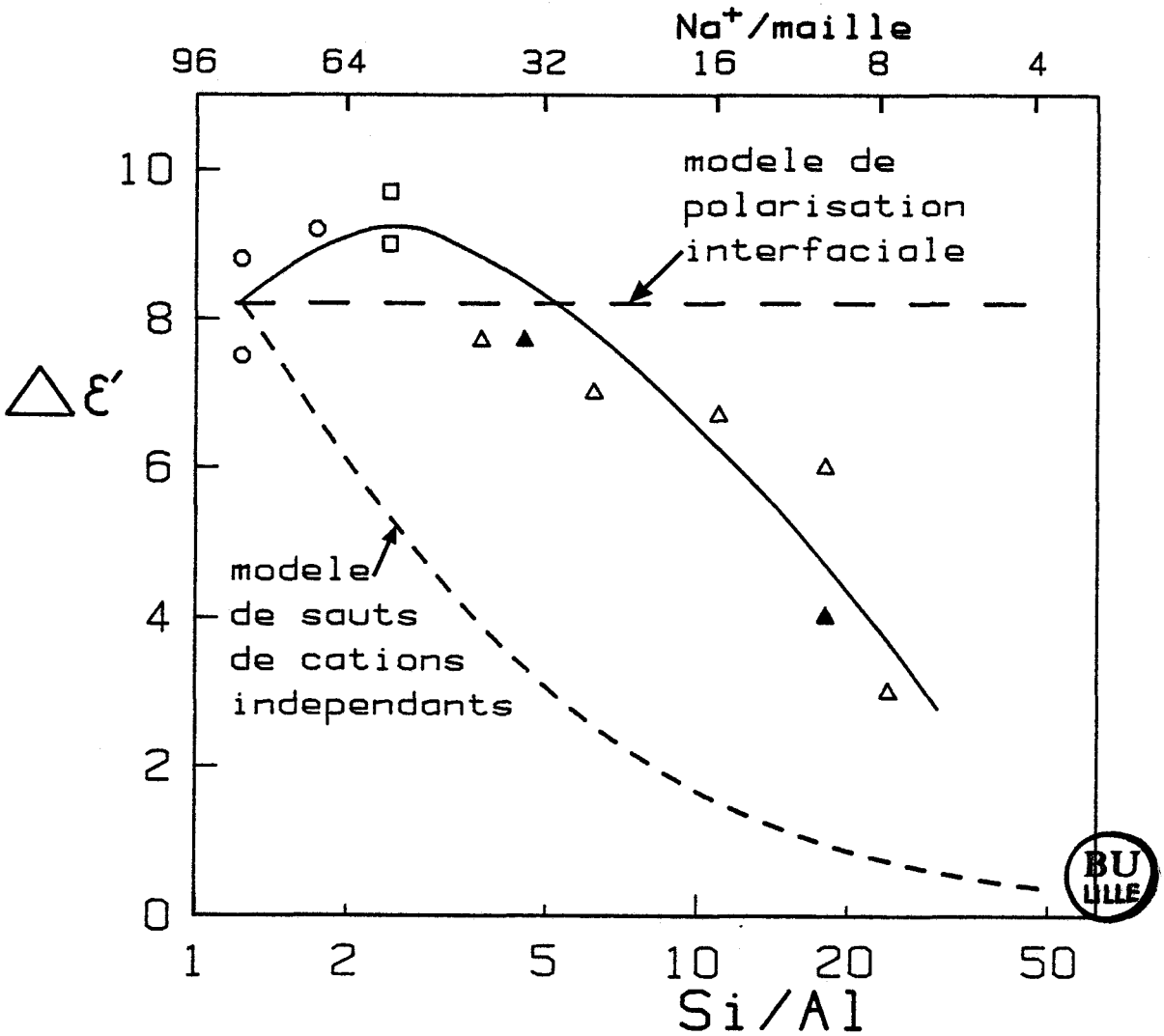


Figure 62: évolution de l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ du domaine 2 des zéolithes hydratées NaX, NaY et Y désaluminées. T = +25°C.
(○) NaX (△) NaY désaluminées par $SiCl_4$
(□) NaY (▲) NaY désaluminées par traitement hydrothermique

Sur la figure 62, nous avons représenté toutes les zéolithes de type Faujasite étudiées, provenant soit de différents fabricants pour NaX et NaY, soit de la désalumination par 2 méthodes différentes pour les zéolithes Y désaluminées. Les rapports Si/Al ainsi couverts de 1,2 à 24 sont donc dans un rapport 20. Cette grande gamme de valeurs nous permet de tester les différents modèles théoriques qui décrivent la polarisation électrique dans les zéolithes. Comme on peut le constater d'après la figure 62, pour les rapports Si/Al considérés, 2 de ces modèles peuvent être écartés :

- le modèle de polarisation interfaciale par accumulation de charges sur des surfaces de discontinuités car l'amplitude prévue dans ce cas devrait être constante[13].

- le modèle de polarisation par sauts de cations indépendants car l'amplitude devrait diminuer avec le nombre de cations par maille cristalline

(cf. tableau 7) et ce depuis la zéolithe NaX.

Cette étude confirme donc ce que nous avions indiqué au chapitre 3 à ce sujet (cf. § 3.2.2.) : seul un *modèle de sauts de cations corrélés* tel que celui de TABOURIER-WACRENIER peut expliquer nos résultats pour $1,2 \leqslant Si/Al \leqslant 24$. Lorsqu'on extrapole l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ au-delà de Si/Al = 24, on rencontre la courbe théorique du modèle de sauts de cations indépendants au voisinage de Si/Al = 50. Dans le cas d'une zéolithe de composition chimique idéale, ceci correspond 4 Na^+ par maille cristalline soit en moyenne 1 Na^+ dans une sphère de 4000$\mathring{A}^3$ ou de 10$\mathring{A}$ de rayon environ. Bien que les zéolithes Y désaluminées étudiées n'ont pas cette composition idéale en cations, car elles contiennent non seulement des cations Na^+ mais aussi des protons [9] et des aluminium extra-réseau[14], nous considérons en première approximation, que cette valeur de 10 $\mathring{A}$ correspond à la distance maximale d'influence d'un cation vis à vis de ses voisins. Rappelons que P. TABOURIER [15] a trouvé une valeur analogue dans le cas de la zéolithe NaX de rapport Si/Al = 1,2. Par conséquent, l'écran électrostatique qui limite la distance d'influence d'un cation est probablement constitué à la fois par les charges négatives de la structure et les charges positives des cations. Dès lors, comme la densité de charges électriques est assez voisine dans toutes les zéolithes étudiées (A, X, Y, M, ZSM5) on peut estimer en première approximation, que la distance d'influence d'un cation dans toutes ces zéolithes est de l'ordre de 10 $\mathring{A}$.

5.4.- ETUDE DES ZEOLITHES DE TYPE MORDENITE

Dans ce paragraphe nous allons étudier 2 types de mordénites à cations sodium : la mordénite à larges pores (NaM-LP) et la mordénite à petits pores (NaM-PP). Elles ont été fournies respectivement par NORTON et LA GRANDE PAROISSE. Les principales caractéristiques physicochimiques de ces zéolithes sont les suivantes :

- elles ont même formule chimique : $Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}$

- elles ont un même diagramme de diffraction de rayons X indiquant que leur structure cristalline est analogue : nous l'avons vérifié sur nos échantillons grâce à W. MORTIER au laboratoire du Professeur UYTTERHOEVEN.

- elles ont des propriétés d'adsorption très différentes : la variété petits pores adsorbe des molécules jusqu'à 4,2 Å de diamètre alors que la variété larges pores adsorbe des molécules de taille voisine de 7 Å comme le benzène [16,17].

Pour expliquer le blocage des pores dans la mordénite à petits pores, 3 hypothèses ont été proposées dans la littérature :

i) Hypothèse 1 : la présence d'une partie des cations dans les grands canaux [16, 18, 19].

ii) Hypothèse 2 : la présence de substances amorphes dans les pores [16, 20].

iii) Hypothèse 3 : la présence de défauts de structure qui interrompent la continuité des pores[21].

Au moment ou nous rédigeons ce mémoire, plusieurs auteurs apportent inépendamment des arguments expérimentaux nouveaux en faveur de l'hypothèse 3 [22,23]. Aussi, l'étude que nous avons effectuée sur les mordénites sera discutée à la lumière de ces faits récents.

5.4.1.- ETUDE DES 2 TYPES DE MORDENITES A L'ETAT DESHYDRATE

Nous donnons figure 63 les spectres diélectriques relevés à +25°C de NaM-LP et NaM-PP deshydratées dans les conditions standard .

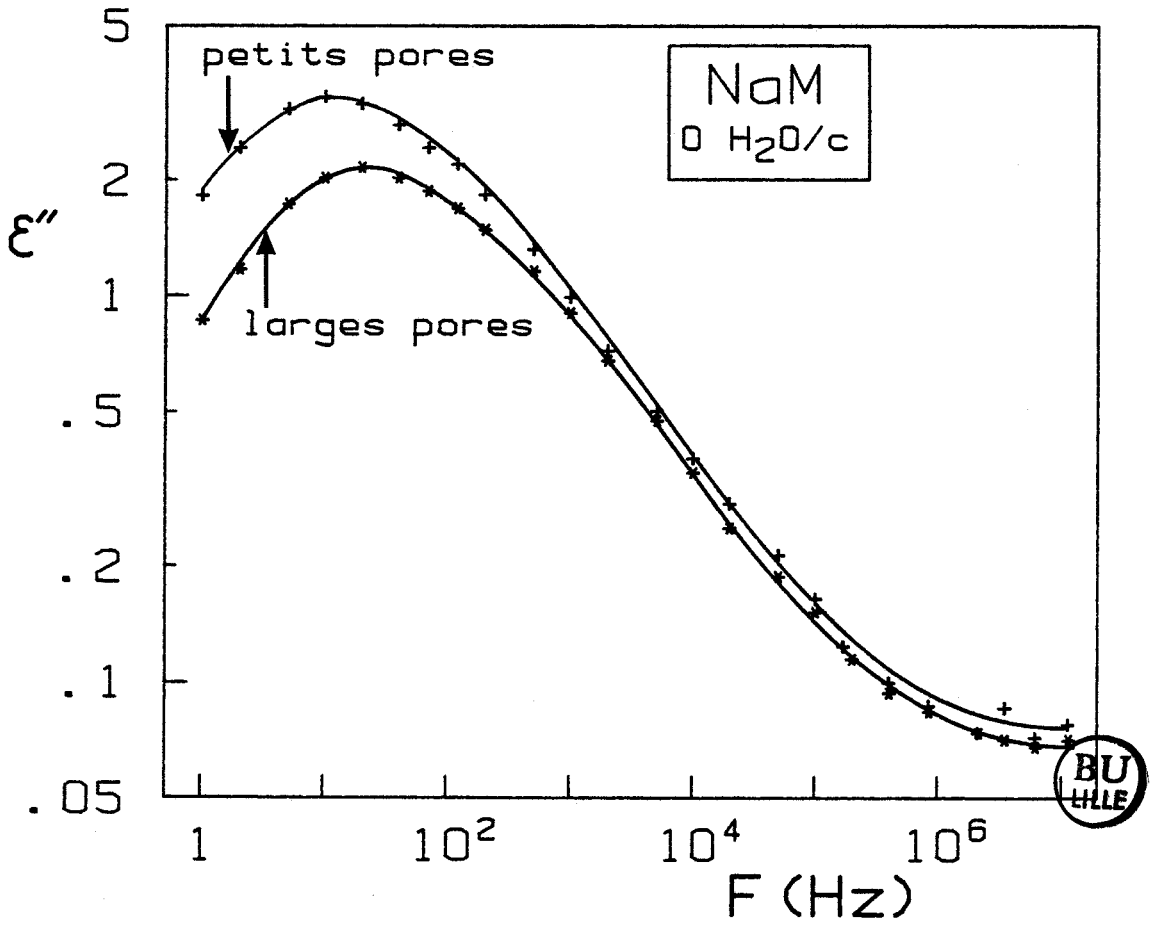


Figure 63: spectres diélectriques des zéolithes NaM-LP et NaM-PP déshydratées à 400°C. T = +25°C.

On constate que les 2 types de mordénites présentent un domaine 2 dont les fréquences critiques et les distributions sont analogues.
Par contre, l'écart observé entre les amplitudes maximales n'est probablement pas significatif : n'oublions pas que ces zéolithes sont de type différent et qu'elles sont de plus synthétisées par des fabricants différents. On peut donc considérer que les 2 types de mordénites présentent, à l'état déshydraté, des spectres diélectriques comparables.

Ce résultat confirme celui obtenu par diffraction de rayons X à savoir qu'en l'absence d'une phase adsorbée, les 2 types de mordénites présentent des spectres analogues.

Pour savoir s'il en est de même en présence d'une phase adsorbée, nous avons réhydraté les 2 types de mordénites à différents taux jusqu'à la saturation. L'eau, en effet, grâce à son faible diamètre cinétique (2,7 Å environ) peut pénétrer complétement dans les canaux et les cavités des mordénites larges pores et petits pores.

5.4.2.- ETUDE DES 2 TYPES DE MORDENITES A L'ETAT HYDRATE

a) *cas de la mordénite à petits pores* : nous présentons figure 64 quelques spectres diélectriques relevés à +25°C en fonction du taux d'hydratation jusqu'à la saturation à 18 molécules par cavité.

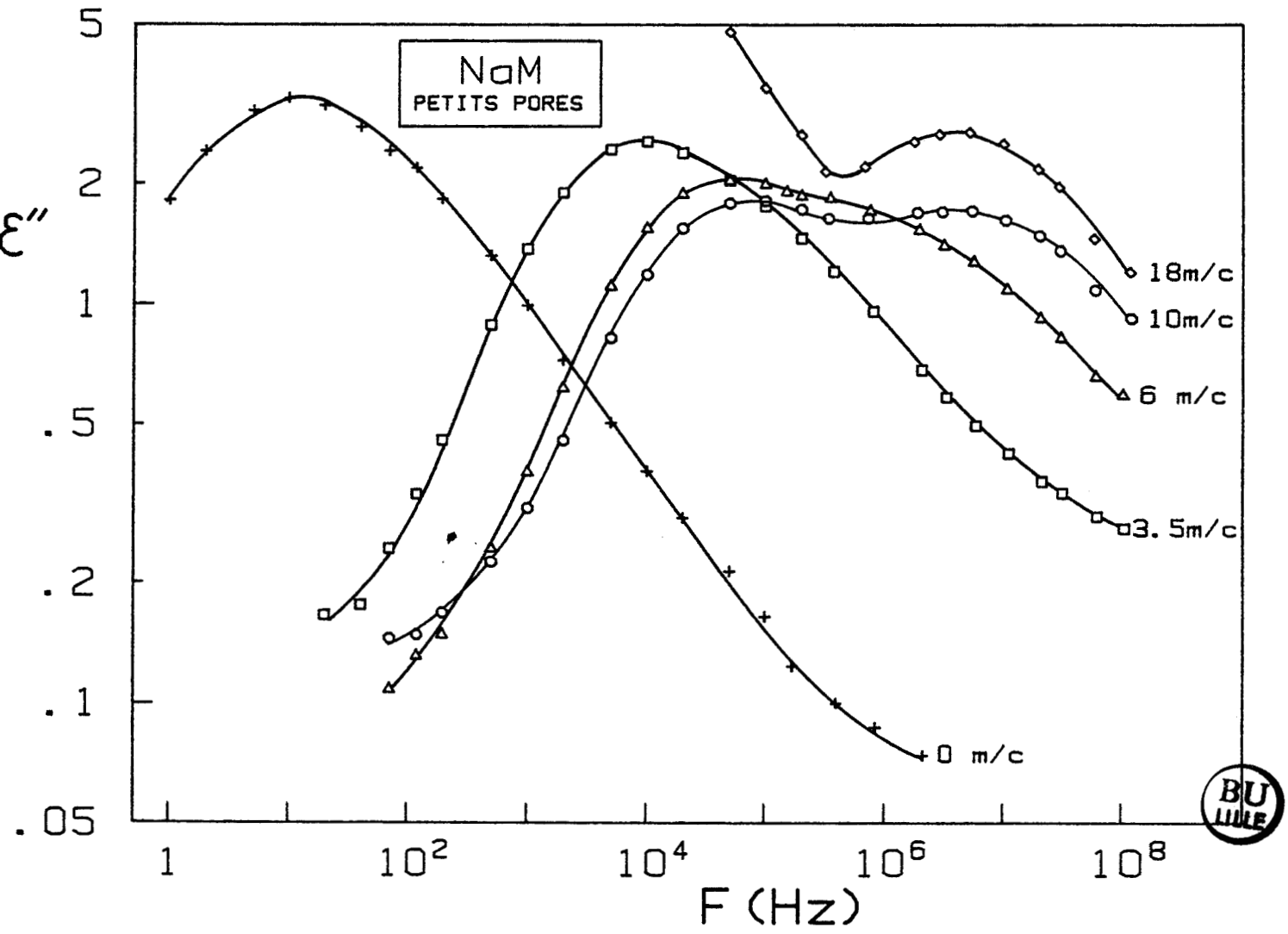


Figure 64: spectres diélectriques de la zéolithe NaM-PP en fonction du taux d'hydratation. T = +25°C.

On voit tout d'abord que pour un faible taux d'hydratation (3,5 m/c), le domaine 2 se déplace fortement vers les hautes fréquences ce qui est conforme à ce que nous avons observé précédemment avec les zéolithes NaA, NaX et NaY. Par contre, à partir de 6 m/c, le domaine 2 se dédouble. Le seul cas ou nous avons rencontré un effet analogue est celui de la zéolithe NaA très faiblement hydratée (cf. chapitre 4, figure 38). Pour celle-ci une hétérogénéité de la répartition de l'eau dans l'échantillon a été mise en évidence. Pour la

mordénite petits pores, il ne semble pas que ce soit le cas pour les 3 raisons suivantes :

i) on observe encore un dédoublement jusqu'à 14 m/c alors que pour NaA il n'existe plus au delà de 3 m/c.

ii) on n'arrive pas à faire disparaître le dédoublement si l'on chauffe l'échantillon 15 heures à 60°C alors que c'est le cas avec NaA.

iii) on obtient le même dédoublement si l'on hydrate en désorption (i-e par chauffage au delà de 100°C d'un échantillon saturé d'eau) contrairement aussi à NaA.

Par conséquent l'hétérogénéité mise en évidence sur la mordénite petits pores hydratée se situe plus vraisemblablement au niveau des cations de la structure. Tout se passe alors comme si l'on était en présence d'un mélange de 2 zéolithes ayant le même taux d'hydratation mais dont les configurations de cations sont très différentes. Dans ces conditions, il est intéressant de voir le comportement de la mordénite larges pores à l'état hydraté.

b) *cas de la mordénite à larges pores : comparaison avec la mordénite à petits pores.*

Le domaine 2 de la mordénite larges pores se déplace vers les hautes fréquences en fonction du taux d'hydratation. On n'observe pas de dédoublement de ce domaine, contrairement à la mordénite à petits pores. Il présente cependant un plateau dans sa partie haute fréquence. On peut comparer les spectres obtenus avec les 2 types de mordénites à un taux d'hydratation de 10 m/c par exemple ou l'on observe bien les différentes déformations du domaine 2 (cf. figure 65).

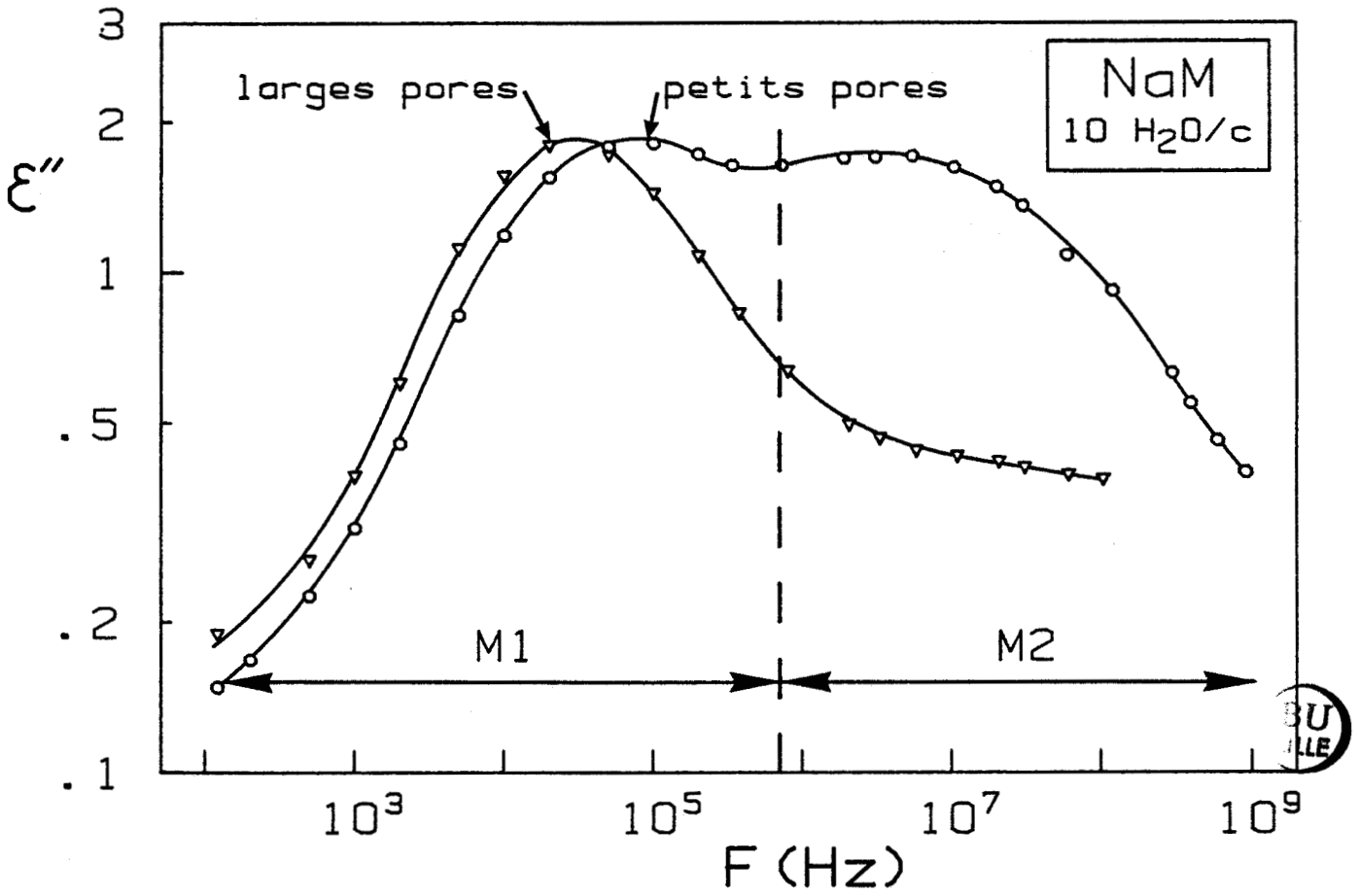


Figure 65: spectres diélectriques des zéolithes NaM-LP et NaM-PP hydratées à 10 H_2O/C. T = +25°C.

Ces spectres sont intéressants car ils montrent que les 2 types de mordénites présentent des spectres diélectriques différents en présence d'une phase adsorbée. De plus on peut constater :

- que la partie basse fréquence des spectres correspond à une mordénite que nous notons M1

- que la partie haute fréquence correspond à une mordénite M2

Ainsi les 2 types de mordénites, larges pores et petits pores, comportent chacune une espèce M1 et une espèce M2. En considérant les amplitudes (corrigées par la loi de mélange de Looyenga), on peut dire que l'espèce M1 est majoritaire dans la mordénite larges pores et l'espèce M2 est majoritaire dans la mordénite petits pores.

Si l'on analyse ces résultats dans le cadre de la 3ème hypothèse, alors l'espèce M1 peut être assimilée à la mordénite larges pores sans défauts de structure et l'espèce M2 à la mordénite larges pores ayant des défauts de réseau lui donnant un comportement petits pores.

5.5.- ETUDE DE LA ZEOLITHE DE TYPE ZSM5

L'échantillon de zéolithe ZSM5 que nous avons étudié nous a été fourni par J. VEDRINE de l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne. Nous avons tout d'abord fait subir à cet échantillon un traitement thermique à l'air à 550°C pendant 24 heures pour éliminer les ions tétra-popylammonium qu'il contient[24]. Ensuite nous avons effectué le traitement standard y compris un échange par NaCl à 0,1 M afin de l'étudier sous forme sodique comme les autres zéolithes présentées dans ce chapitre. La formule chimique de cet échantillon est, à l'état deshydraté : $Na_{4,2}(AlO_2)_{4,2}(SiO_2)_{91,8}$ ce qui donne un rapport Si/Al voisin de 22.

5.5.1.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous présentons figure 66 les spectres diélectriques relevés à +25°C de la zéolithe NaZSM5 à l'état deshydraté, et aussi à l'état réhydraté à 25 milligrammes par gramme d'échantillon anhydre soit environ la moitié de la valeur à saturation (ou encore 2 H_2O/ cation).

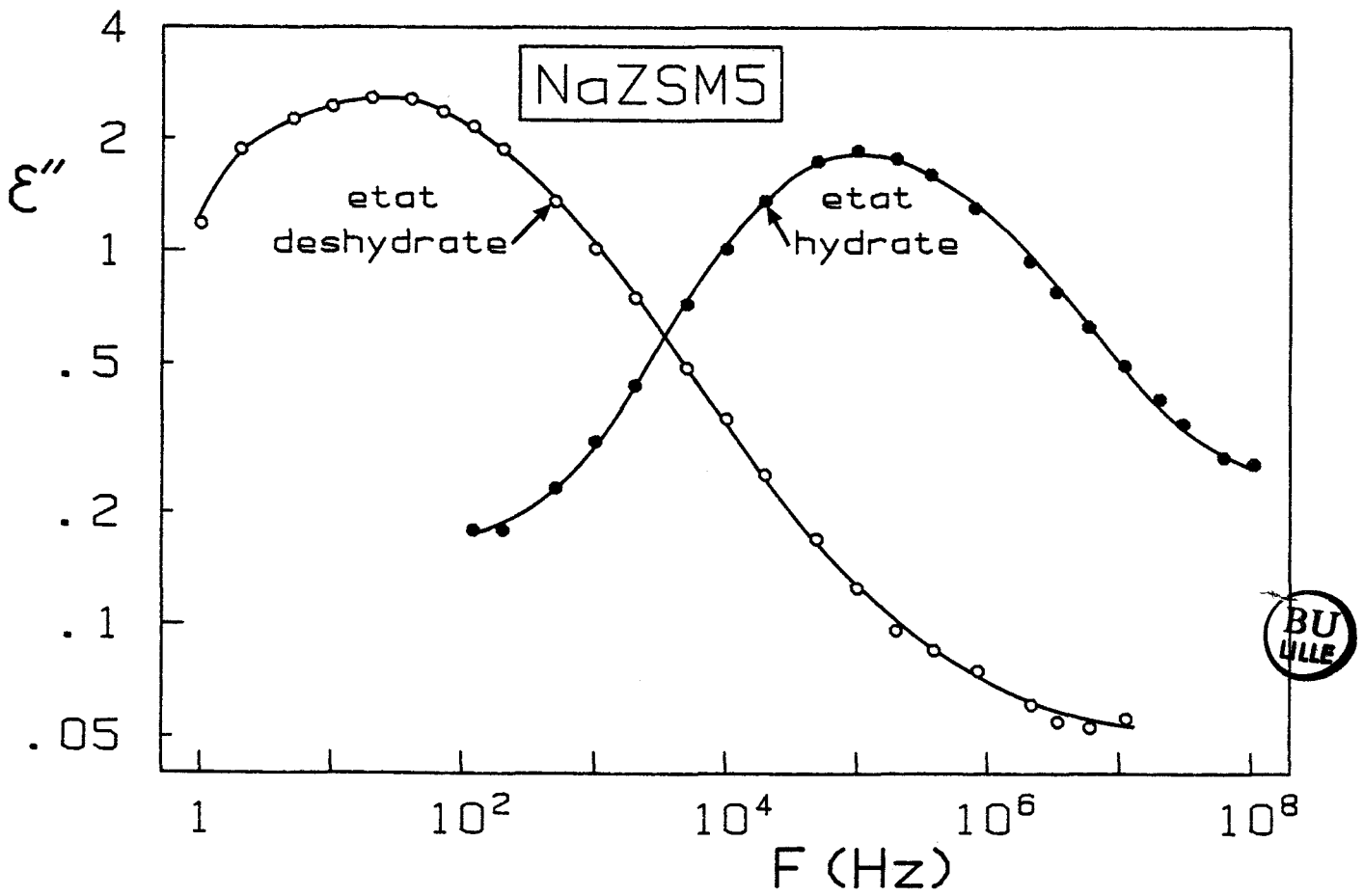


Figure 66: spectres diélectriques de la zéolithe NaZSM5 déshydratée à 400°C puis réhydratée à 25 mg/g. T = +25°C.

On constate que le spectre diélectrique de NaZSM5 deshydratée présente un domaine dont les caractéristiques sont celles d'un domaine 2 qui, en particulier, se déplace vers les hautes fréquences lorsqu'on hydrate l'échantillon. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'amplitude ε''_M et de la distribution α comme dans le cas des zéolithes A, X, Y et M.

5.5.2.- INTERPRETATIONS

a) *origine du domaine 2* : l'existence du domaine 2 de la zéolithe NaZSM5 peut paraître a priori étonnante, dans la mesure ou pour les zéolithes NaY desaluminées de rapports Si/Al supérieurs à 24, ce domaine n'est plus détectable. Cette différence de comportement peut, à notre avis, être expliquée par 2 raisons :

- 1ère raison : les réseaux cristallins des zéolithes ZSM5 et Y sont tout à fait différents (cf. Chapitre 1, §1.1)

- 2ème raison : il y a plus de cations dans NaZSM5 que dans NaY désaluminée de rapport Si/Al = 22 (0,8 et 0,54 respectivement pour 1000 $\mathring{A}^3$) d'où, l'existence possible de corrélation dans les mouvements de cations plus forte dans NaZSM5 que dans NaY désaluminée.

b) *existence de sites pour les cations* : l'existence du domaine 2 de NaZSM5 implique nécessairement la présence de charges liées (par opposition à des charges libres à l'origine de la conductivité). Autrement dit, cela revient à admettre que les cations sont dans des sites bien définis du réseau cristallin de NaZSM5. L'existence de ces sites n'a pas été mise en évidence par diffraction de rayons X [24, 25, 26] car le nombre de cations par maille est insuffisant pour être détecté par cette méthode.

D'après les travaux théoriques de E.G. DEROUANNE et Coll.[27], les atomes d'aluminium se trouvent de préférence au niveau des anneaux à 10 oxygènes à l'intersection des canaux droits et des canaux en zig-zag (cf. figure 67). Une telle intersection comportant 4 canaux, il pourrait y avoir, du fait de l'hétérogénéité de la répartition des atomes d'aluminium (cf §5.5.2.d), 1,2 voire 3 atomes d'aluminium a ces intersections d'où aussi 1,2 ou 3 cations sodium. Par conséquent, les intersections des canaux pourraient constituer les sites pour les cations de NaZSM5.

c) *longueur de saut des cations* : cette longueur ne peut pas être déterminée à partir de la relaxation diélectrique. Cependant, si l'on admet

que les cations sont situés aux intersections des canaux, on peut penser que les sauts qu'ils vont effectuer seront de l'ordre de la distance entre ces intersections.

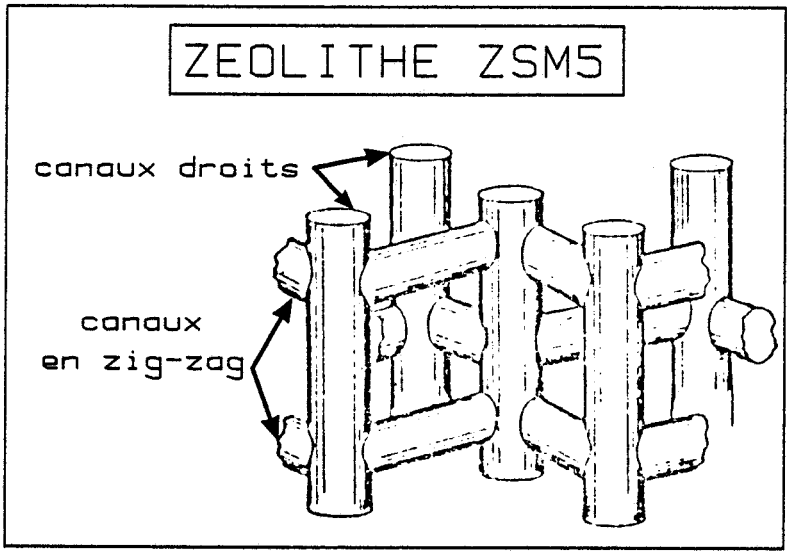


Figure 67: représentation schématique de la structure en canaux de la zéolithe ZSM5 (cf. chapitre 1, § 1.1.6).

D'après la figure 67, on voit que les cations pourront se déplacer d'une part le long des canaux droits et d'autre part entre les canaux droits par les canaux en zig-zag. A partir des données cristallographiques, on peut estimer que d'une intersection à une autre, les sauts des cations ne dépasseront pas 10 Å environ. De plus, comme il y a au moins 1 cation Na^+ par intersection dans notre échantillon, ceci est compatible avec l'existence de mouvements corrélés pour les cations.

d) hétérogénéité de l'échantillon : l'importante distribution du domaine 2 de NaZSM5 hydratée (cf. figure 66) traduit la présence d'hétérogénéités dans cet échantillon. Par rapport aux autres zéolithes étudiées dans ce travail, à un taux d'hydratation comparable, on peut dire que cette distribution est voisine de celle de la mordénite larges pores et nettement supérieure à celle des zéolithes A, X et Y. Ainsi on peut s'en rendre compte figure 68, par exemple, ou nous avons ramené à la même amplitude maximale et à la même fréquence critique les domaines 2 des zéolithes NaZSM5 et NaY.

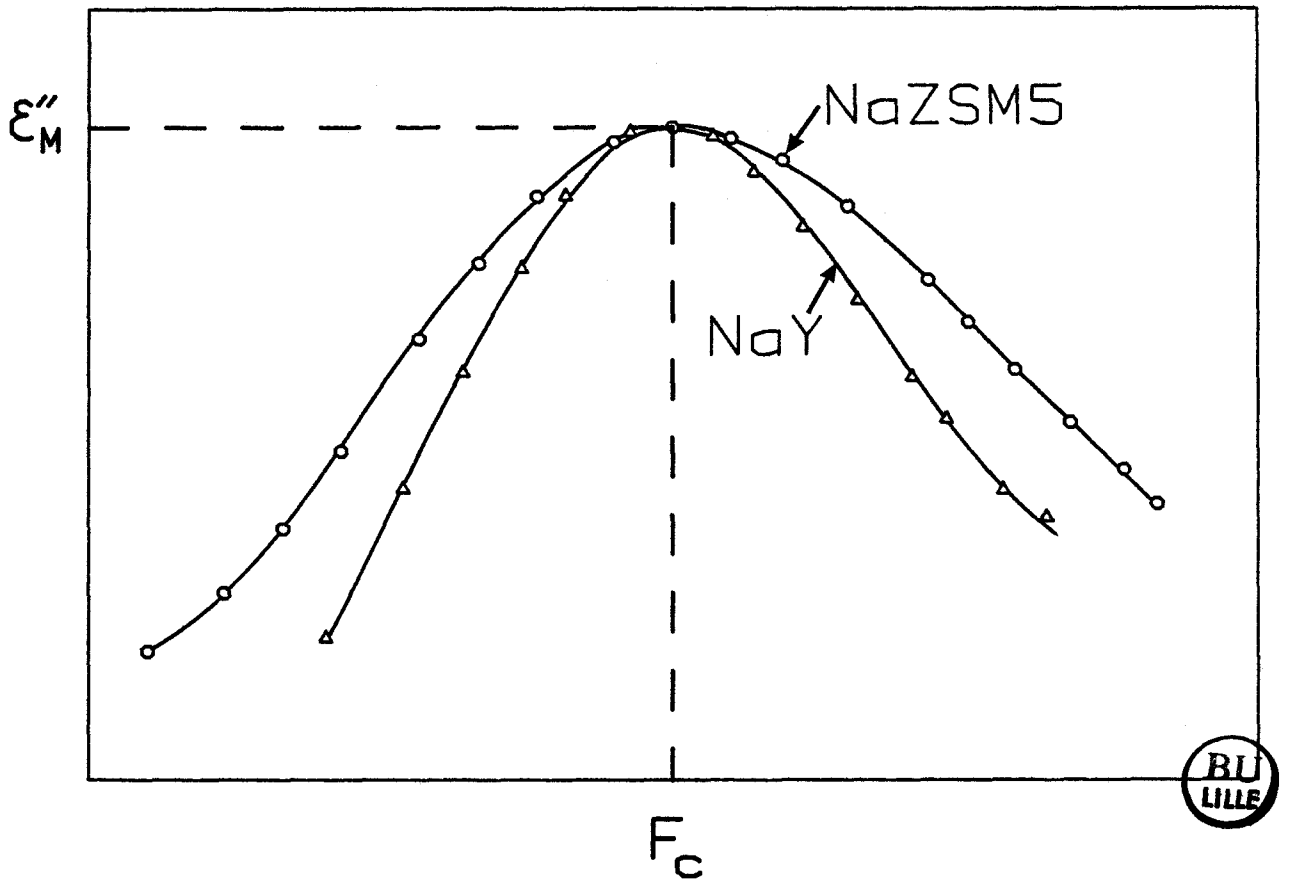


Figure 68: comparaison des domaines 2 des zéolithes NaZSM5 et NaY hydratées à 2 molécules par cation. T = +25°C.

L'hétérogénéité mise en évidence sur NaZSM5 est probablement liée à l'existence de défauts de réseau mais aussi, comme il a été signalé dans la littérature, à la présence d'autres types de "charpentes" comme la ZSM11 [28] ainsi que des zones amorphes [29]. Signalons enfin que A.AUROUX et Coll. [30] ont aussi mis en évidence sur cet échantillon une forte hétérogénéité du rapport Si/Al à une échelle de 500 Å à la périphérie des grains.

CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il est possible d'étudier par la relaxation diélectrique des zéolithes de type A, X, Y, M et ZSM5. A notre connaissance, une étude aussi systématique n'avait jamais été effectuée avant nous. Les principales informations que nous avons pu en obtenir sont les suivantes :

1) pour les zéolithes de type Faujasite, nous avons mis en évidence le domaine 2 jusqu'à un rapport Si/Al=24. Ceci nous a permis de déterminer la distance sur laquelle s'exerce l'effet de corrélation dans les mouvements de cations à savoir 10 Å environ.

2) pour les zéolithes de type mordénite, nous avons montré que l'on peut différencier sans ambiguïté les 2 types de mordénites existantes (petits pores et larges pores) à l'aide de leurs spectres diélectriques. De plus, une importance hétérogénéité a été observée dans le cas de la mordénite petits pores.

3) pour la zéolithe ZSM5 de rapport Si/Al = 22, nous avons mis en évidence le domaine 2, ce qui implique l'existence de sites pour les cations, Jusqu'à présent, seules des études théoriques avaient postulé leur existence.

CHAPITRE 6 : ETUDE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE ET INFRAROUGE DES ZEOLITHES PROTONEES DE TYPE X,Y,M,

- INTRODUCTION -

Les zéolithes contenant des protons ont des propriétés acides qui permettent souvent leur utilisation dans le domaine de la catalyse. Ainsi, pour la seule zéolithe Y protonée dite " ultrastable ", la fabrication a atteint 200.000 tonnes environ en 1984. Les zéolithes protonées ont fait l'objet de nombreuses publications qui ont donné lieu d'ailleurs à de vives controverses dont il subsiste encore quelques points de discussion. Parmi toutes ces études, quelques unes seulement ont utilisé la relaxation diélectrique [1, 2, 3]. Aussi, nous avons voulu savoir ce que pouvait apporter cette technique utilisée dans une large gamme de fréquences. Pour effectuer une étude suffisamment détaillée, nous avons choisi différents types de zéolithes synthétiques à savoir les faujasites X et Y et la mordénite M. Grâce aux spécifités de chacune d'elles, ceci nous permet d'aborder différents problèmes tels que les conditions de préparation, les sites de Bronsted et de Lewis, les modifications de réseau cristallin...

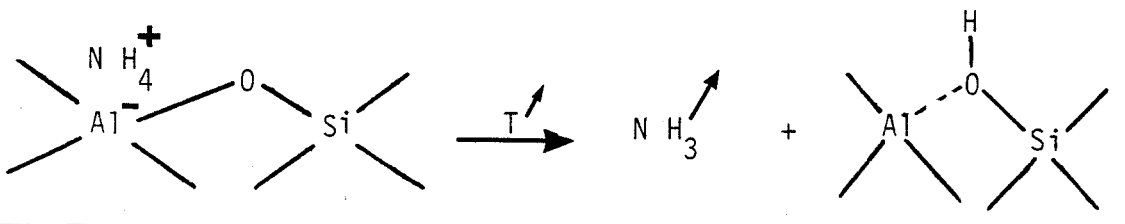
Chaque fois que cela s'est avéré nécessaire, des mesures complémentaires ont été effectuées en infrarouge et diffraction de rayon X.

6.1 - ETUDE DES ZEOLITHES X PARTIELLEMENT PROTONEES

Nous avons étudié des zéolithes X contenant des cations sodium et des protons jusqu'à une limite de 40% de protons. En effet, au delà de ce taux, la structure est détruite lors du traitement thermique et ce d'autant plus qu'elle contient plus de protons [4, 5].

Pour réaliser ces échantillons, nous avons utilisé comme zéolithe de départ un lot de NaX provenant de UNION CARBIDE (N° 13945) dont le rapport Si/Al est 1.18. Elle est dans un premier temps échangée dans une solution de NaCl à 0.01 M de manière à contenir uniquement des cations Na^+. Elle subit ensuite un deuxième échange dans une solution de NH_4Cl à 0.01 M. Les taux d'échanges des cations Na^+ par NH_4^+ sont voisins de 5%, 10%, 20%, 30% et 40% d'après les dosages chimiques effectués par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. à VERNAISON.

Pour obtenir des protons dans le réseau [6], il faut chauffer pour éliminer l'ammoniac suivant la réaction :



(Equation 1)

Les zéolithes protonées alors obtenues seront notées HNaX suivi du taux de décationisation : HNaX5, HNaX10, etc... Nous ferons leur étude d'abord en fonction du taux de décationisation puis en fonction du traitement thermique.

6.1.1. - ETUDE EN FONCTION DU TAUX DE DECATIONISATION

a) *résultats expérimentaux* : les zéolithes protonées ont été obtenues ici par traitement thermique dans les conditions standards. On peut considérer d'après une étude antérieure de L.GENGEMBRE et Coll.[5] que pour des taux de décationisation inférieurs à 40%, le départ des protons par condensation d'hydroxyles voisins (ou deshydroxylation) n'est pas très important à 400°C. Aussi nous pouvons admettre que le nombre de protons dans nos échantillons augmente avec le taux de décationisation.

Dans ces conditions, nous donnons figure 69 les spectres diélectriques relevés à 25°C, de quelques zéolithes HNaX deshydratées à 400°C ainsi que celui de la zéolithe NaX de départ.

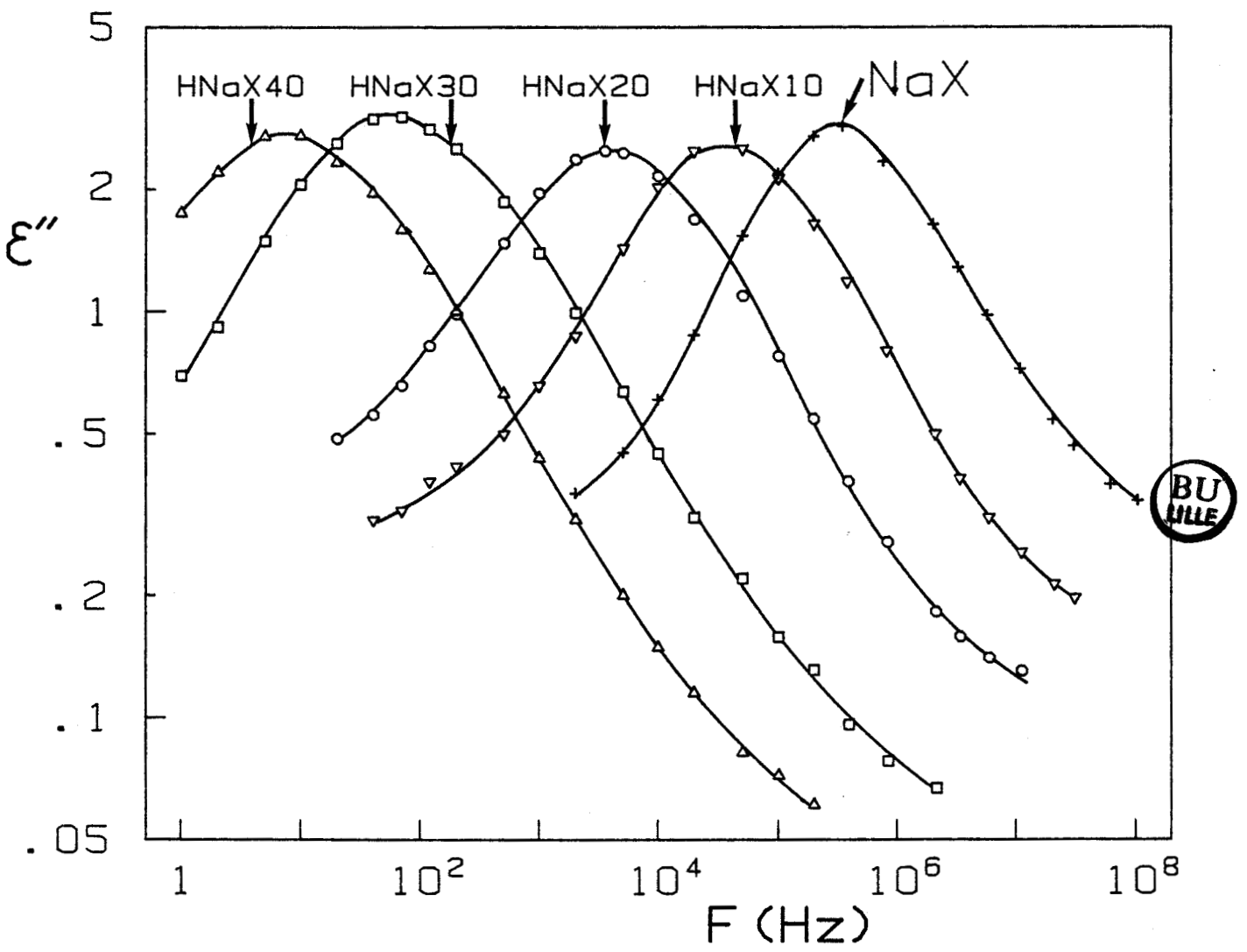


Figure 69: spectres diélectriques des zéolithes NaX et HNaX déshydratées à 400°C - T = +25°C.

Les spectres diélectriques des zéolithes protonées montrent essentiellement un décalage du domaine 2 vers les basses fréquences et une augmentation de l'énergie d'activation au fur et à mesure que le taux de décationisation augmente . Par contre les amplitudes et les distributions varient assez peu. Signalons qu'une évolution analogue du domaine 2 a été observée [7,8] dans des zéolithes X contenant des cations sodium et des cations divalents (voir chapitre 7, figure 88).

b) *Interprétations* : nous constatons que la fréquence critique du domaine 2 diminue lorsque le nombre de protons augmente et que le nombre de cations Na^+ diminue. Nous observons donc l'effet de remplacement des cations Na^+ par des protons,étant entendu que dans les zéolithes HNaX étudiées, les cations Na^+ restent majoritaires. Cet effet est analogue à celui présenté au chapitre 5, figure 56 : la diminution de la fréquence critique du domaine 2 avait alors été attribué à la diminution du nombre de cations Na^+ en sites III' . De la même façon, pour interpréter nos résultats, il faut admettre que 2 causes sont à leur origine.

i) le remplacement des cations Na^+ en sites III' par des protons dans les grances cavités au fur et à mesure que le taux de décationisation augmente.

ii) la mobilité de ces protons doit être très réduite à + 25°C ce qui perturbe fortement les sauts des cations Na^+.

Nous avons vérifié la validité du point(i) par infrarouge : en effet, nous avons observé sur nos échantillons jusqu'à 40% de décationisation une seule raie bien définie à 3660 cm^{-1}[5,9]. Or cette raie a été attribuée par P.A. JACOBS et Coll.[10]à des hydroxyles situés dans les grandes cavités.

En ce qui concerne le point (ii) , un ordre de grandeur de la mobilité des protons peut être obtenue à partir d'une étude par R M N de D. FREUDE et Coll.[11]. Ainsi pour une zéolithe HNaX 50 deshydratée à 300°C, on peut déduire à 25°C un temps de corrélation de 2 ms ce qui correspond à une fréquence de 75 sauts environ par seconde pour un proton entre 2 oxygènes voisins. Ceci est compatible avec nos résultats diélectriques puisque dans le cas de la zéolithe HNaX40, la fréquence critique du domaine 2 est voisine de 10 Hz à 25°C.

6.1.2. - ETUDE EN FONCTION DU TRAITEMENT THERMIQUE

Le traitement thermique joue un rôle fondamental dans la réalisation

de zéolithes protonées. Il est maintenant connu, au moins pour les zéolithes Y que plusieurs paramètres ont un rôle important, à savoir :

- l'épaisseur de l'échantillon.

- l'atmosphère gazeuse qui environne l'échantillon.

- la température finale de calcination.

Nous avons voulu savoir s'il en était de même pour les zéolithes X.

6.1.2.1. - Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Le rôle prépondérant de ce paramètre lors du traitement thermique a été mis en évidence par la réalisation de la zéolithe HY ultrastable (12). A notre connaissance, ceci a été moins étudié sur les zéolithes X car on ne peut pas les décationiser totalement (13). Nous avons cependant recherché s'il existait un effet lié au traitement thermique sur une zéolithe X faiblement décationisée. Pour cela, nous avons deshydraté la zéolithe HNaX20 à 400° C, pendant 24 heures sous balayage d'azote ultra-sec (5l/h) suivant 2 protocoles désignés généralement dans la littérature par :

" deep - bed " : correspondant ici à une épaisseur de lit de 3 cm et une vitesse de montée en température de 15° C/mn.

" shallow - bed " ; correspondant ici à une épaisseur de lit de 3 mn et une vitesse de montée en température de 1°C/mn.

Les 2 échantillons seront désignés par la suite respectivement " lit épais " et " lit mince ". Leurs spectres diélectriques relevés à 25°C sont donnés figure 70.

De plus, nous avons vérifié sur plusieurs échantillons, que l'influence de l'épaisseur de lit est beaucoup plus importante sur le spectre diélectrique que celle de la vitesse de montée en température.

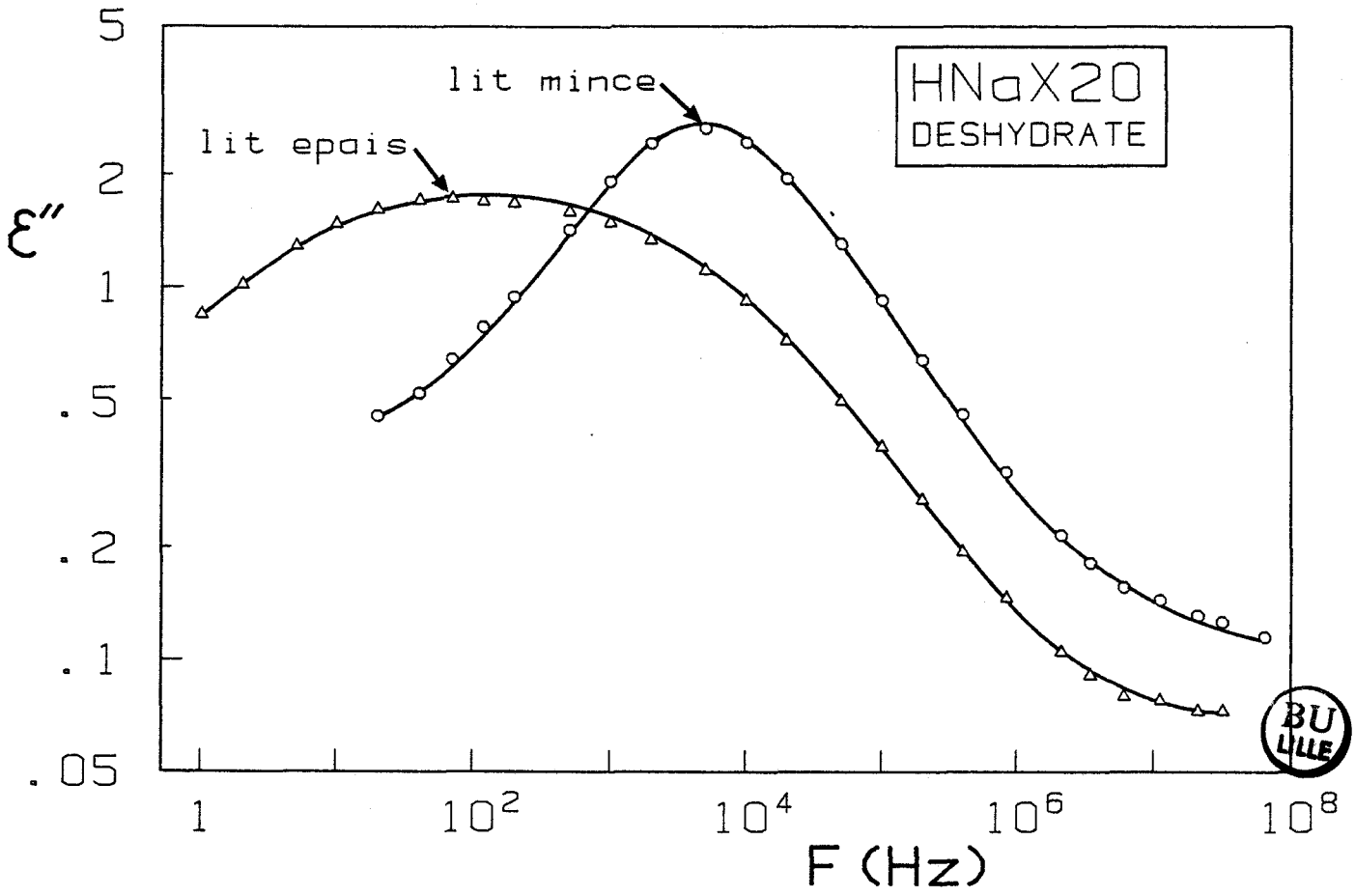


Figure 70: domaines 2 de la zéolithe HNaX20 déshydratée à 400°C avec 2 épaisseurs différentes d'échantillons - T = +25°C.

On voit immédiatement que les 2 traitements thermiques donnent lieu à des spectres très différents : en particulier le domaine 2 de l'échantillon désigné " lit épais " est beaucoup plus distribué que celui désigné " lit mince ". Ceci est un effet défavorable qui peut s'interpréter comme une hétérogéneité dans la répartition des protons dans l'échantillon. Compte tenu des résultats obtenus dans le paragraphe précédent, on peut penser, pour l'échantillon " lit épais ", que la partie basse fréquence du domaine 2 est liée à une zone macroscopique de cet échantillon contenant un maximum de protons, alors que la partie haute fréquence serait liée à l'autre zone de l'échantillon contenant par contre un minimum de protons.

Pour voir s'il est possible de dégager le domaine 2 de l'échantillon " lit épais ", nous l'avons rehydraté de manière à le comparer à celui de l'échantillon " lit mince ". Les spectres diélectriques de ces 2 échantillons, relevés à 25°C, sont donnés figure 71.

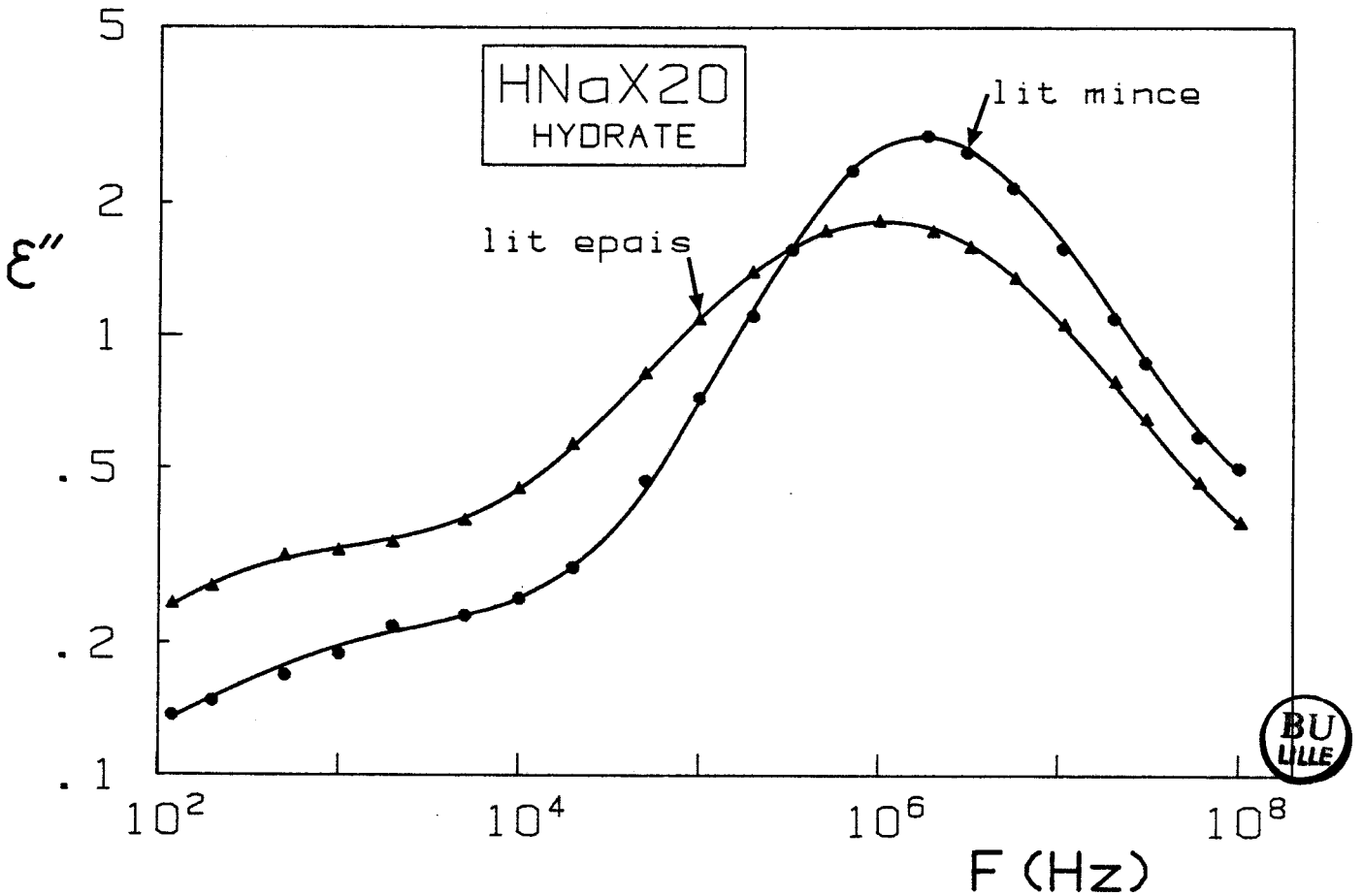


Figure 71: spectres diélectriques de la zéolithe HNaX20 calcinée avec 2 épaisseurs différentes d'échantillons puis réhydratée. T = +25°C.

On constate effectivement que le domaine 2 apparaît nettement : il a néanmoins une distribution plus importante que celle du domaine 2 de l'échantillon " lit mince " (α vaut respectivement 34° et 24°). De plus, son amplitude est plus faible : $\Delta\varepsilon' = 7$ par rapport à 8.5 pour l'échantillon " lit mince ". Ceci traduit une destruction partielle de la structure de l'échantillon " lit épais ".

Au total, la méthode de traitement thermique " lit épais " n'est pas favorable avec les zéolithes HNaX car elle aboutit à une destruction partielle de la structure en liaison avec une hétérogénéité de la répartition des protons. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, nous avons calciné les zéolithes HNaX en " lit mince " avec une vitesse lente de montée en température.

6.1.2.2. - Influence de la température de calcination

a) mesures diélectriques

Nous avons tout d'abord étudié cette influence sur l'échantillon HNaX à partir de 300°C, car il est admis que tout l'ammoniac est évacué à cette température [14]. Nous avons donc relevés à 25°C les spectres diélectriques des échantillons calcinés respectivement à 300°C, 400°C, 500°C, et 600°C. On constate dans tous les cas l'existence d'un domaine 2 dont la fréquence critique augmente lorsque la température de calcination augmente, contrairement à toutes les zéolithes étudiées jusqu'à présent. Nous donnons les valeurs correspondantes des fréquences critiques, figure 72, ainsi que celles de la zéolithe NaX de départ. On peut voir que les fréquences critiques augmentent pour HNaX20 d'un facteur 20 environ entre 300°C et 600°C alors que dans cette gamme de températures, elles diminuent d'un facteur 2 pour NaX.

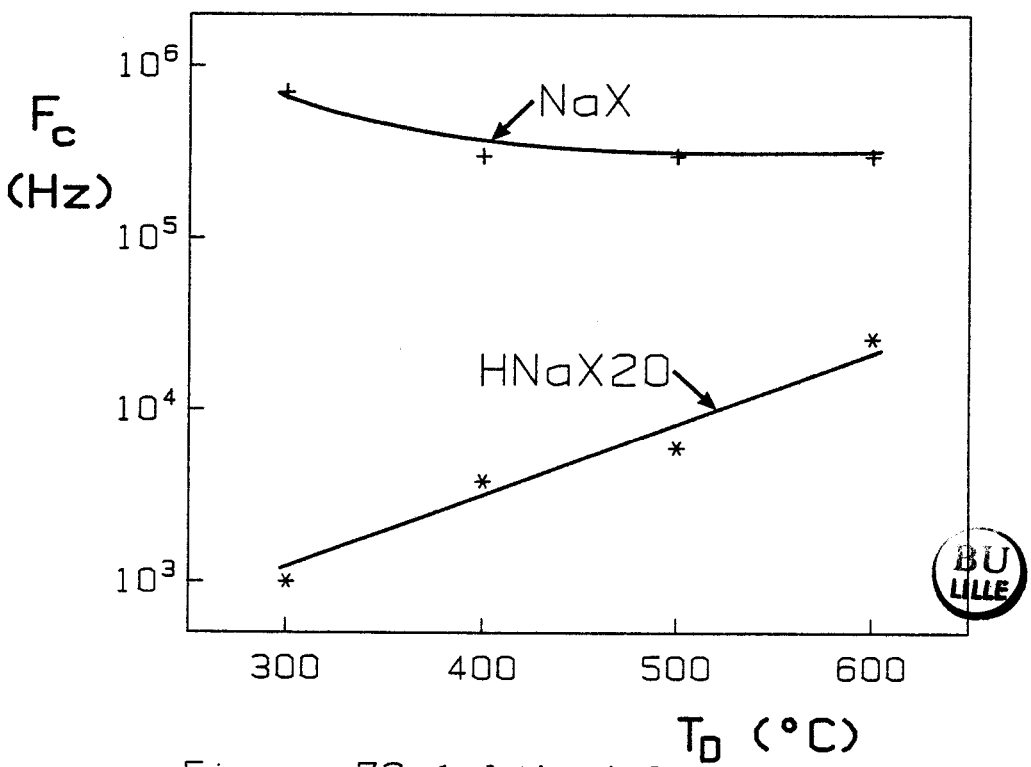


Figure 72: évolution de la fréquence critique du domaine 2 des zéolithes NaX et HNaX20 en fonction de la température de dessication. T = +25°C.

L'évolution de la fréquence critique en fonction de la température de calcination a été confirmée avec la zéolithe décationisée à 40%. Nous montrons, figure 73, les spectres diélectriques relevés à 25°C pour les zéolithes NaX, HNaX20 et HNaX40 calcinées à 400°C et 600°C.

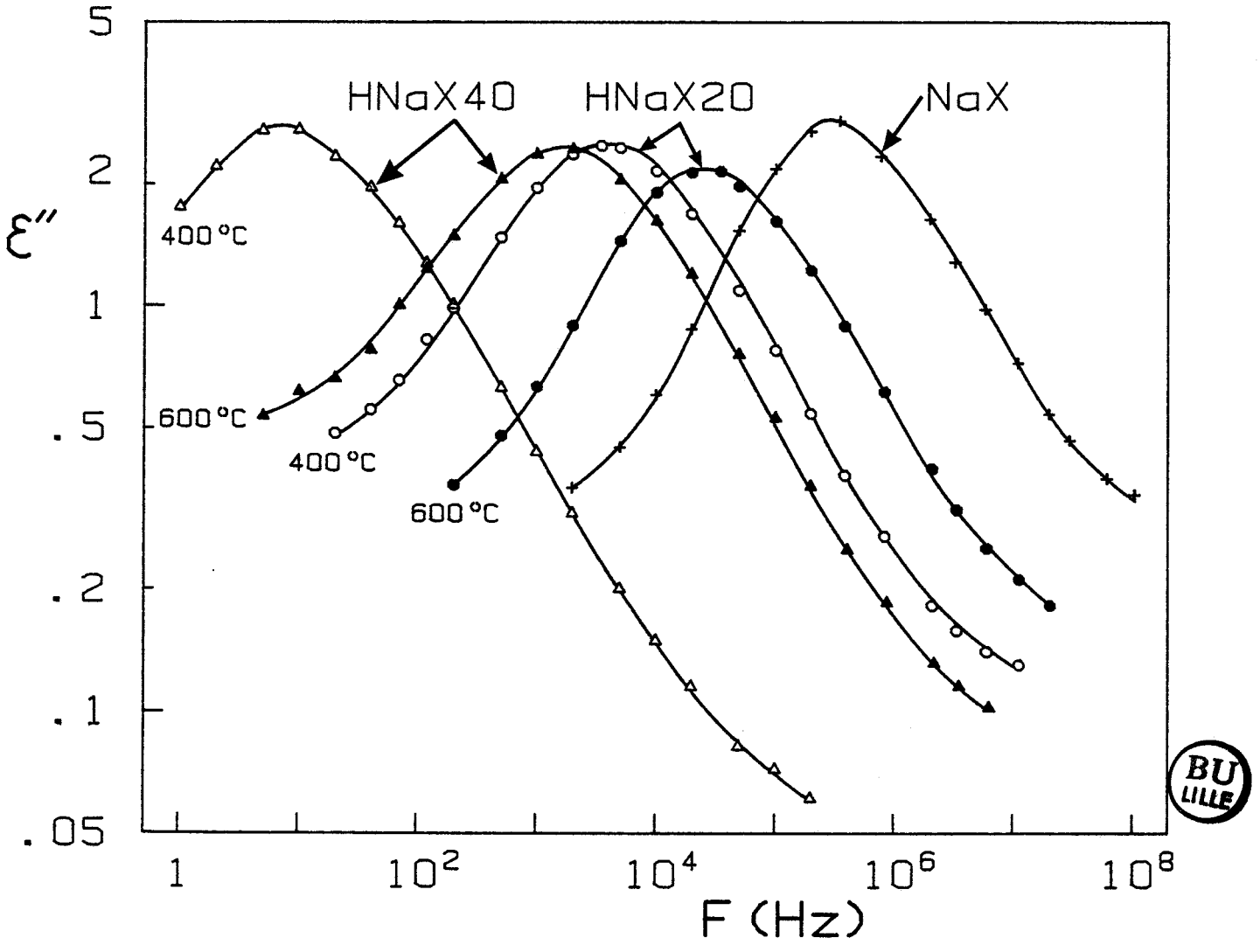


Figure 73: domaine 2 des zéolithes NaX, HNaX20 et HNaX40 calcinées à 400°C et 600°C. T = 25°C.

Nous avons résumé, figure 74, l'évolution à 25°C de la fréquence critique du domaine 2 des zéolithes HNaX en fonction du taux de décationisation et des températures de calcination 400°C et 600°C.

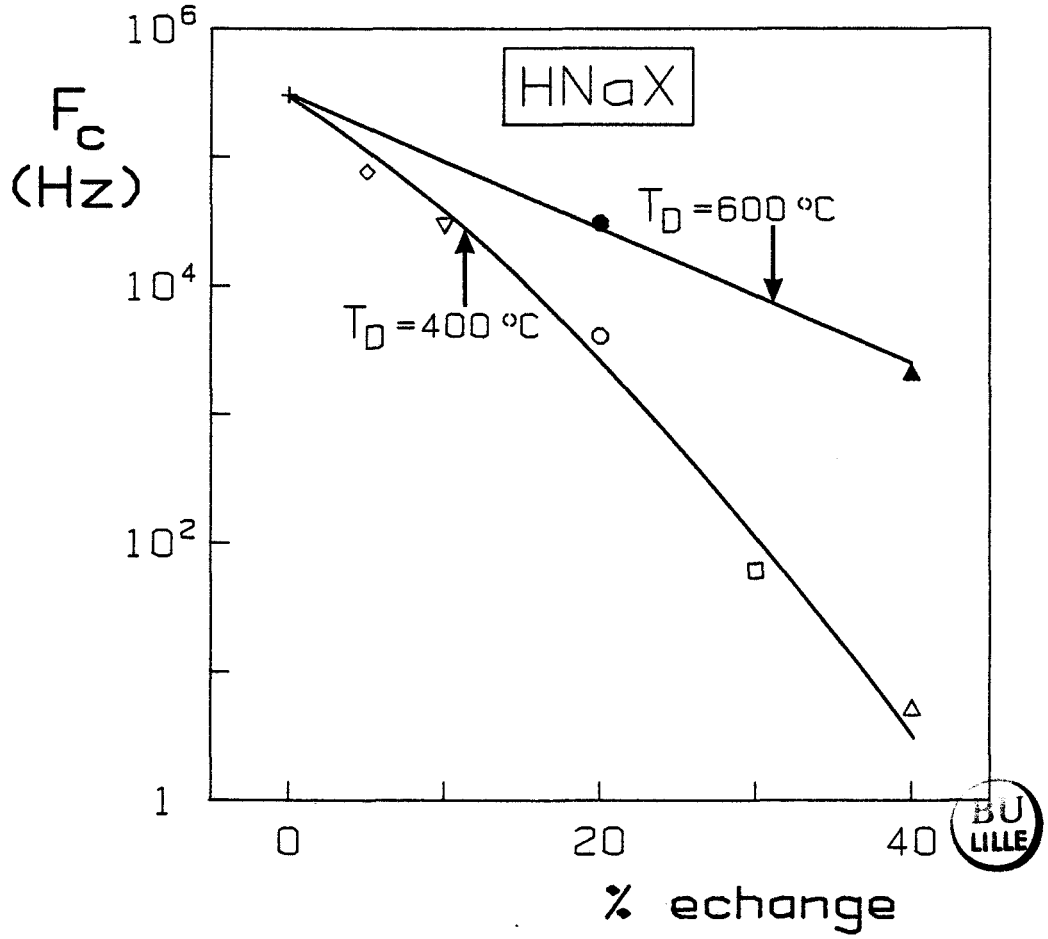


Figure 74: évolution de la fréquence critique du domaine 2 des zéolithes NaX calcinées à 400°C et 600°C. T = +25°C.

On remarque que l'augmentation de fréquence critique lorsqu'on passe de 400°C à 600°C peut être considérable puisque dans le cas de HNaX40 elle est d'un facteur 400 environ. A notre connaissance, c'est la première fois que cet effet est mis en évidence sur les zéolithes. Comme il semble lié à la présence de protons, nous avons effectué des mesures complémentaires en infrarouge.

b) *mesures I R* : Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de PARIS VI sur la zéolithe HNaX 20 calcinée à différentes températures entre 300°C et 600°C. Nous présentons figure 75 les spectres correspondants relevés à température ambiante.

Dans la gamme 1500-1800 cm^{-1}, la bande à 1650 cm associée à l'eau moléculaire disparaît à 400°C montrant ainsi que la déshydratation est assurée à cette température. Dans la gamme 3500-4000 cm^{-1}, on trouve essentiellement la raie vers 3670 cm^{-1} qui est associée aux hydroxyles des grandes cavités (cf § 6.1.1.6). De plus, on constate que l'amplitude de cette raie diminue

sensiblement lorsque la température de calcination augmente, pour disparaître totalement à 600°C ce qui traduit l'élimination complète des protons de la zéolithe HNaX20.

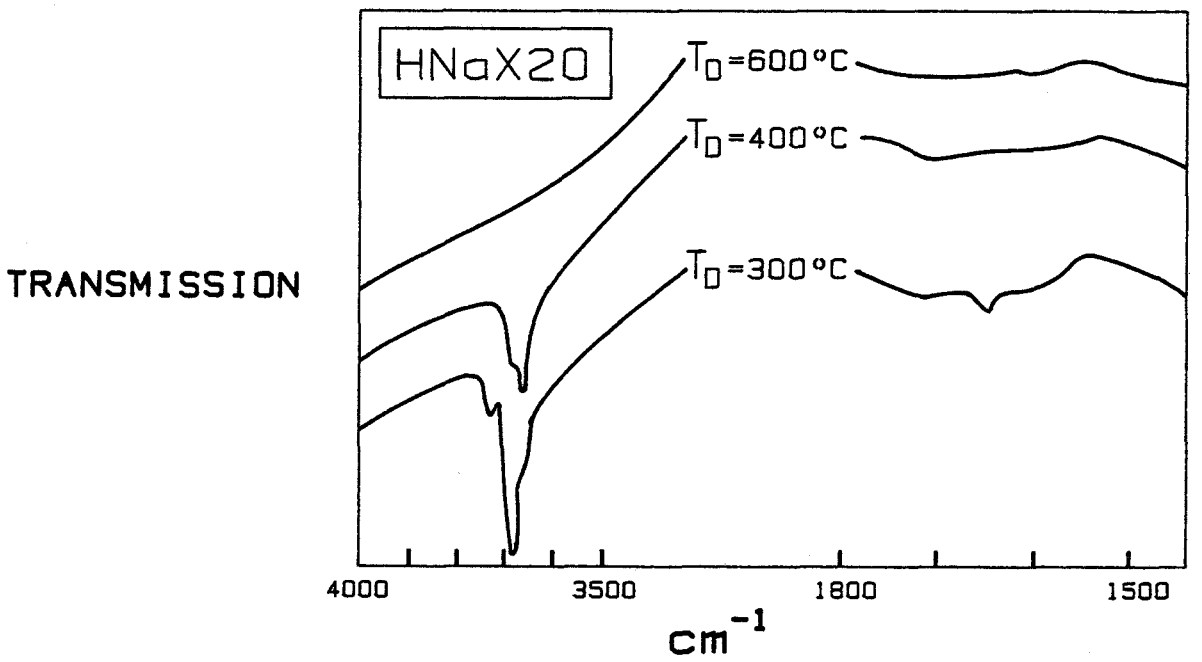


Figure 75: spectres infrarouge de la zéolithe HNaX20

c) *Interprétation des résultats diélectriques* : grâce aux mesures I R, il est possible d'interpréter les mesures diélectriques. En effet, la diminution du nombre de protons jusqu'à leur disparition au fur et à mesure que l'on augmente la température de calcination peut expliquer l'augmentation importante de la fréquence critique du domaine 2 des zéolithes X protonées. Notons que ceci confirme l'interprétation antérieure (cf § 6.1.1.6)selon laquelle les protons participent à la polarisation électrique à l'origine du domaine 2 .

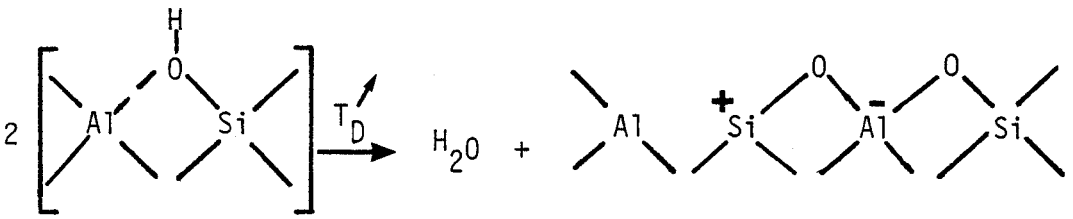
6.1.2.3 - Nature des sites de BRONSTED et de LEWIS

Ces sites ont un rôle important dans l'explication des activités catalytiques des zéolithes. La nature de ces sites a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Sur nos échantillons, on peut dire qu'il y a des sites de BRONSTED tant qu'il y a des hydroxyles et lorsque ces hydroxyles se condensent, ils donnent naissance à de l'eau et à des sites de LEWIS.

- pour les sites de BRONSTED , tous les auteurs s'accordent pour les attribuer à des protons liés sous la forme d'hydroxyles aux atomes du réseau.

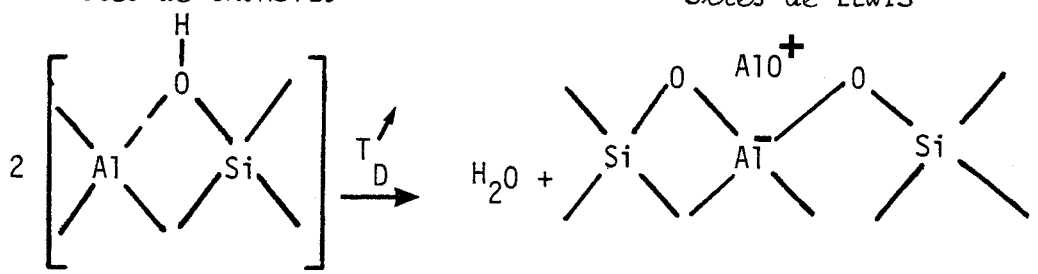
- pour les sites de LEWIS, 2 hypothèses ont été proposées dans la littérature. Tout d'abord par J.B. UYTTERHOEVEN et Coll.[6] sous la forme de défauts de réseau chargés positivement. L'autre hypothèse formulée plus récemment par G.KUHL [15] est la formation d'aluminium extra-réseau en position cationique. Dans cette hypothèse, le rapport Si/Al du réseau cristallin augmente .

HYPOTHESE 1
(Equation 2)



Sites de BRONSTED *Sites de LEWIS*

HYPOTHESE 2
(Equation 3)



Actuellement l'hypothèse 2 est la plus souvent retenue sauf dans le cas des zéolithes de rapport Si/Al élevé (HZSM5 par exemple) ou l'hypothèse 1 est encore admise [16].

Du point de vue diélectrique, la diminution de fréquence critique du domaine 2 des zéolithes HNaX par rapport à NaX montre que les sites de BRONSTED (à 400°C) et les sites de LEWIS (à 600°C) se comportent comme des charges positives qui perturbent le mouvement des cations sodium. Cette perturbation est plus importante par les sites de BRONSTED que par ceux de LEWIS.

6.1.2.4. - Mise en évidence d'aluminium extra-réseau

a) par relaxation diélectrique :

Pour vérifier l'existence d'aluminium extra réseau nous avons tout d'abord formé des sites de LEWIS en calcinant à 600°C la zéolithe HNaX décationisée à 40%. Ensuite cet échantillon est traité par NaOH à 0.1M pour qu'il contienne essentiellement des cations Na^+. La suite d'opérations peut être indiquéesur le schéma suivant :

NaX 0 Si/Al = 1.18 + échange Na^+ par H^+ à 40% + calcination à 600° C → HNaX 40 → échange par NaOH + calcination à 600°C → NaX 1

Si l'on prend pour hypothèse de départ l'hypothèse 2 et sachant que 1 site de LEWIS est produit par 2 sites de BRONSTED, alors il doit y avoir 20% d'aluminium extraits du réseau. Dans ces conditions, le rapport Si/Al devrait passer de 1.18 pour NaXO à 1.54 pour NaX1.

D'après la figure 57 donnée au chapitre précédent, la valeur de la fréquence critique du domaine 2 correspondant à Si/Al = 1.54 est de 15KHz environ. Cette valeur est effectivement proche de la valeur mesurée pour NaX1 qui est de l'ordre de 30KHz (cf figure 76).

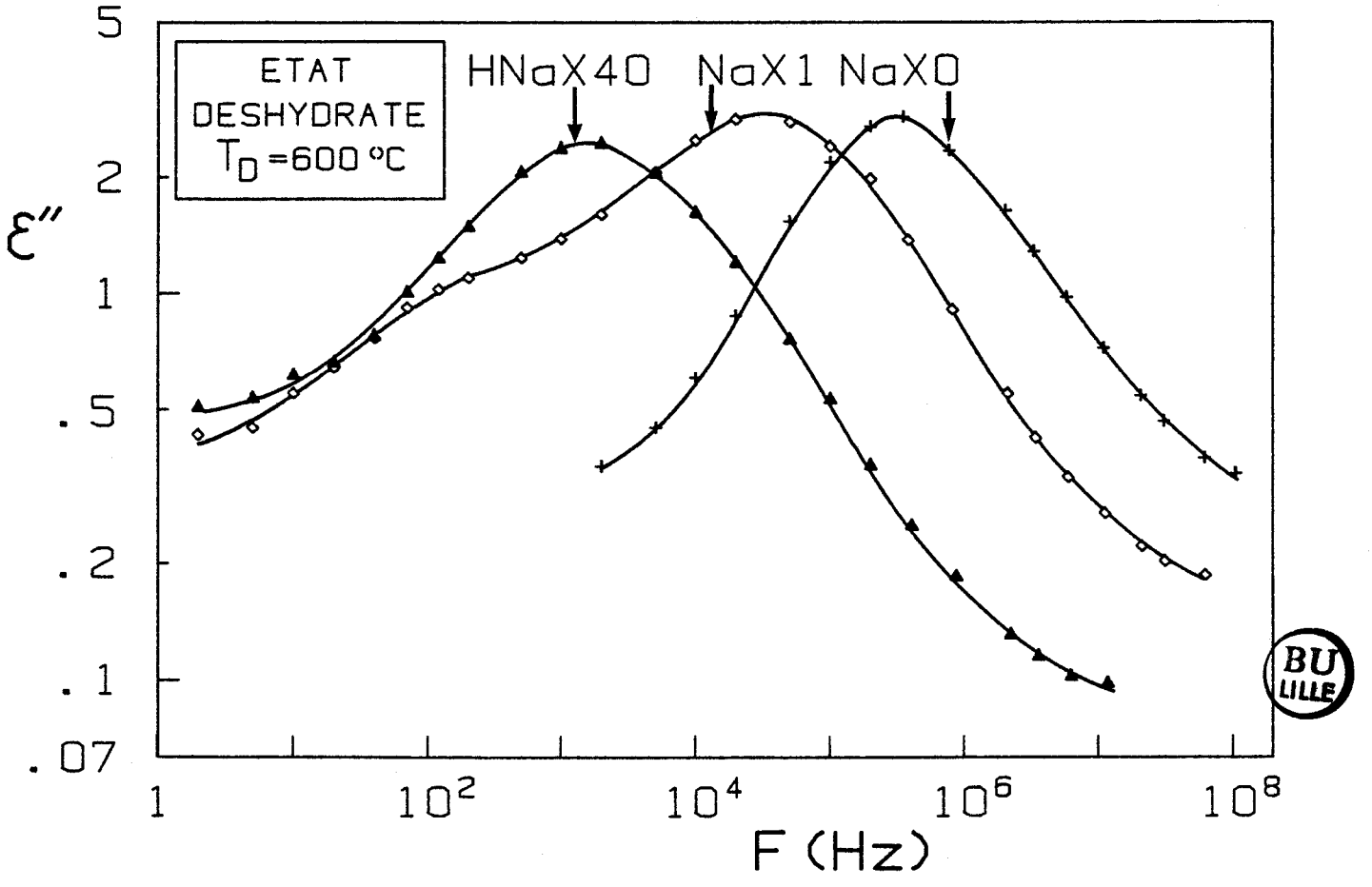


Figure 76: domaine 2 des zéolithes NaXO, HNaX40 et NaX1 calcinées à 600°C. T = +25°C.

Le bon accord entre la valeur mesurée et la valeur prévue de la fréquence critique, permet de conclure que le rapport Si/Al de NaX1 et HNaX40 calcinées à 600°C est 1.5 ± 0.1, compte tenu des erreurs de mesures.

Par conséquent, la mise en évidence par relaxation diélectrique d'une variation du rapport Si/Al est en faveur de l'hypothèse 2 plutôt que de l'hypothèse 1 sur la nature des sites de LEWIS. En effet, si l'on considère l'hypothèse 1, le rapport Si/Al du réseau cristallin ne varie pas, et donc on devrait observer pour NaX1 une fréqeunce critique analogue à NaXO, à savoir 300 KHz, ce qui n'est pas le cas.

Pour étayer cette interprétation, des mesures complémentaires par diffraction de rayons X ont été effectuées sur NaXO et NaX1

b) *par diffraction de rayons X* : il est connu que lorsque le rapport Si/Al d'une zéolithe augmente, alors sa maille cristalline a_o diminue. Ainsi D.W. BRECK et Coll. (17) ont donné la courbe d'évolution de a_o pour les zéolithes X et Y à cations Na^+ à partir de 37 valeurs de Si/Al comprises entre 1 et 3. Pour nos échantillons NaXO et NaX1, ce paramètre a_o a été déterminé au Laboratoire de Chimie des Solides (Université de PARIS VI) : il a été trouvé égal respectivement à 24,96 ± 0.02 Å et 24,88 ± 0.02 Å . Ceci correspond d'après la figure 77, à un rapport Si/Al = 1,17 pour la zéolithe de départ NaXO et à Si/Al = 1,41 pour NaX1.

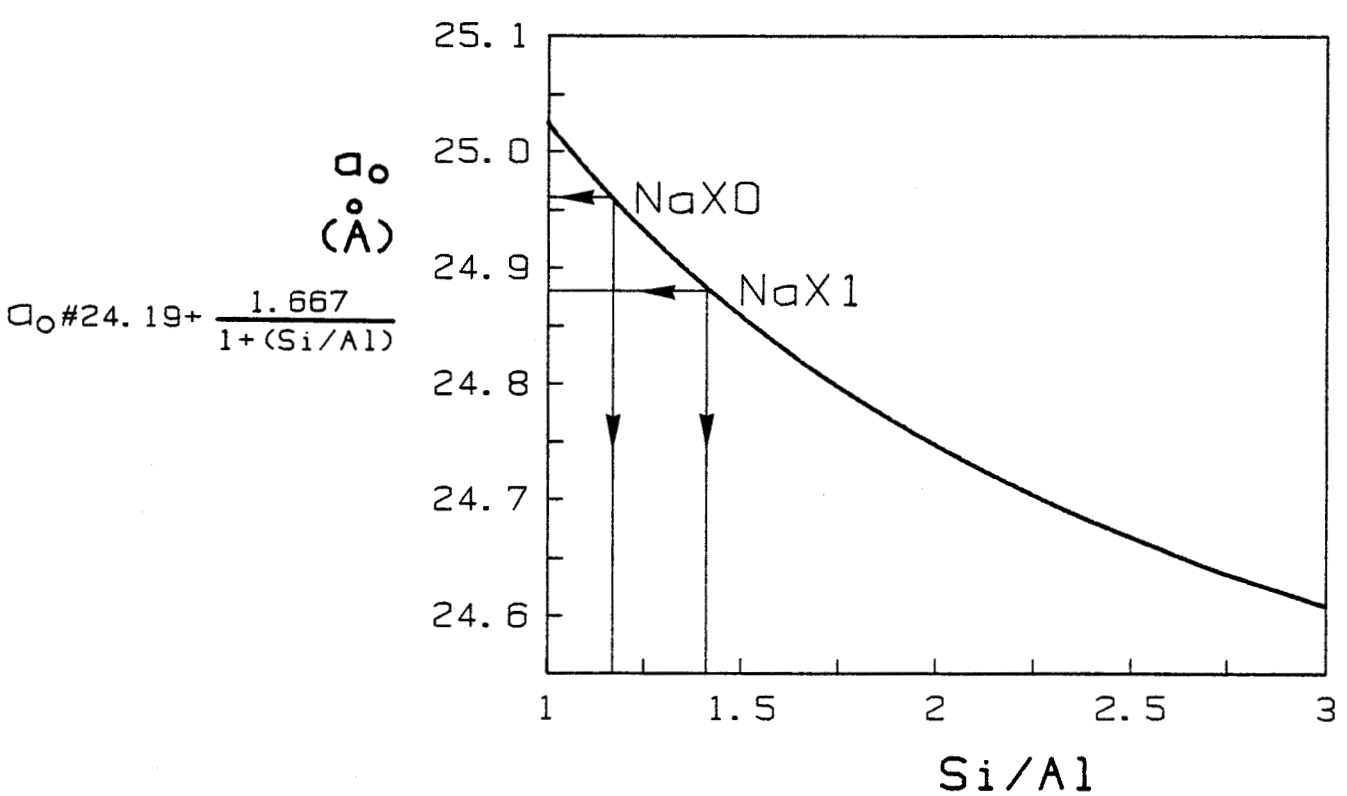


Figure 77: variation du paramètre de maille cristalline a_o en fonction de Si/Aℓ pour les faujasites synthétiques d'après D.W.BRECK et Coll[17].

Finalement, à partir de 2 méthodes de mesures, nous avons mis en évidence un départ d'aluminium du réseau dans les zéolithes X protonées calcinées à haute température. D'après les résultats obtenus par relaxation diélectrique, ces aluminium extra-réseau se comportent comme des cations mobiles. Ils pourraient donc constituer les sites de LEWIS postulés dans la littérature (cf. hypothèse 2)

6.2 - ETUDE DES ZEOLITHES Y PROTONEES

A partir de la zéolithe NaY (contrairement à NaX), il est possible de réaliser une zéolithe contenant plus de 90% de protons et dont la structure n'est pas totalement détruite après traitement thermique à 400°C. Ceci confère alors à ces zéolithes des propriétés catalytiques remarquables : c'est pourquoi les zéolithes Y protonées ont été étudiées depuis longtemps, en particulier, par infrarouge [6, 11, 18]. Leurs structures ont donné lieu à de vives controverses dont on peut considérer qu'elles sont terminées grâce aux résultats apportés récemment par la RMN haute résolution [19, 20].

Dans ce paragraphe, nous allons étudier et comparer 2 zéolithes Y fortement protonées : l'une (HNaY) a été réalisée au Laboratoire alors que l'autre (HY ultrastable) provient de UNION CARBIDE.

6.2.1. - CAS DE LA ZEOLITHE HNaY

Nous avons cherché à obtenir un taux de protons supérieur à 90% : pour cela nous avons procédé dans les conditions définies par P. FLETCHER et Coll.[13] à savoir un échange dans une solution de NH_4Cl 0.5 M à 80°C pendant 24 heures. Ce traitement a été renouvelé 5 fois. La formule chimique de la zéolithe ainsi obtenue est à l'état deshydraté :

$$HNaY : H_{52}\ Na_4\ Al_{56}\ Si_{136}\ O_{384}$$

Dans cette formule, nous avons supposé que le nombre de protons est égal à la différence entre le nombre d'aluminium et de sodium.

6.2.1.1. - Etat deshydraté

Les conditions de calcination étant primordiales avec les zéolithes protonées, nous rappelons les conditions standards utilisées à savoir : lit mince (épaisseur 3 mm), montée en température lente (1°C/mn), température finale 400°C maintenue pendant 24 Heures sous azote pour évacuation des gaz résultant de la calcination.

Le spectre diélectrique de HNaY relevé à 25°C ne présente pas de domaine 2 dans la gamme de fréquence d'étude, contrairement à la zéolithe NaY de départ (cf figure 78).

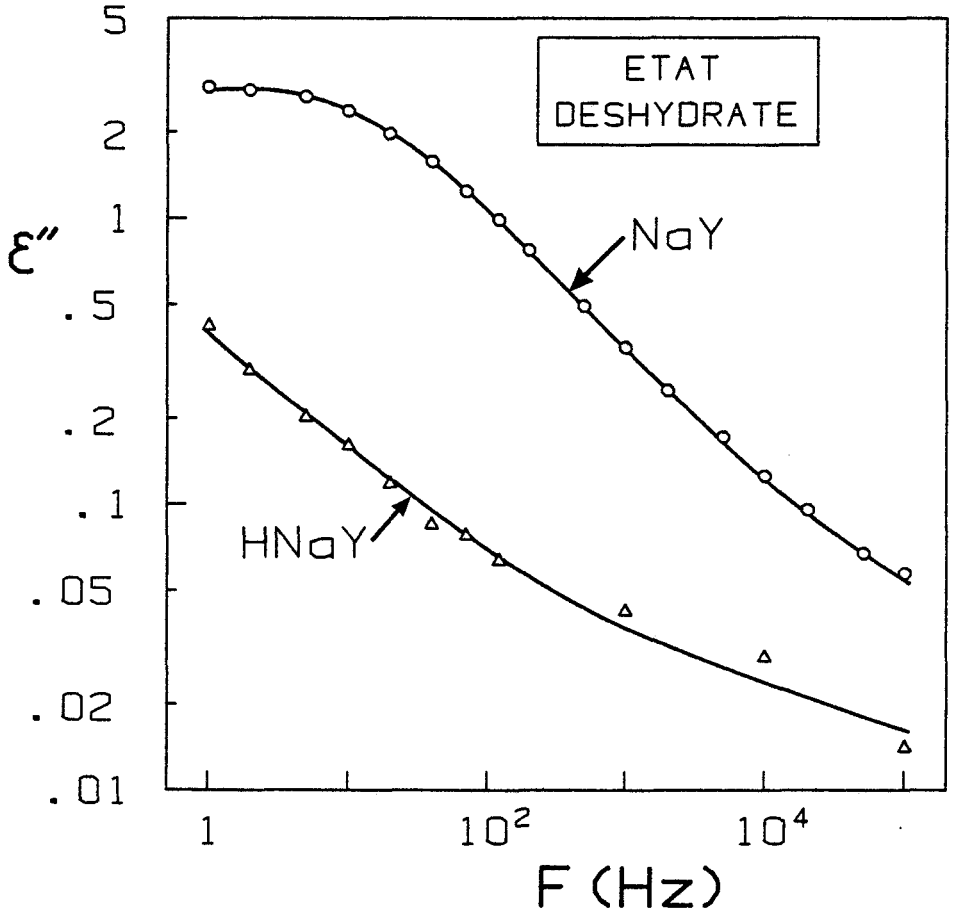


Figure 78: spectres diélectriques des zéolithes NaY et HNaY déshydratées à 400°C. T = +25°C.

Si le comportement des protons est le même que dans les zéolithes HNaX, alors la fréquence critique du domaine 2 de HNaY est inférieure à celle de NaY c'est-à-dire en dessous de 1 Hz. Pour vérifier cela, nous avons rehydraté la zéolithe HNaY.

6.2.1.2. - Etat hydraté

Nous donnons, figure 79, le spectre diélectrique de HNaY hydraté ainsi que celui de NaY en vue d'une comparaison (taux d'hydratation : 50 milligrammes d'eau par gramme de zéolithe anhydre).

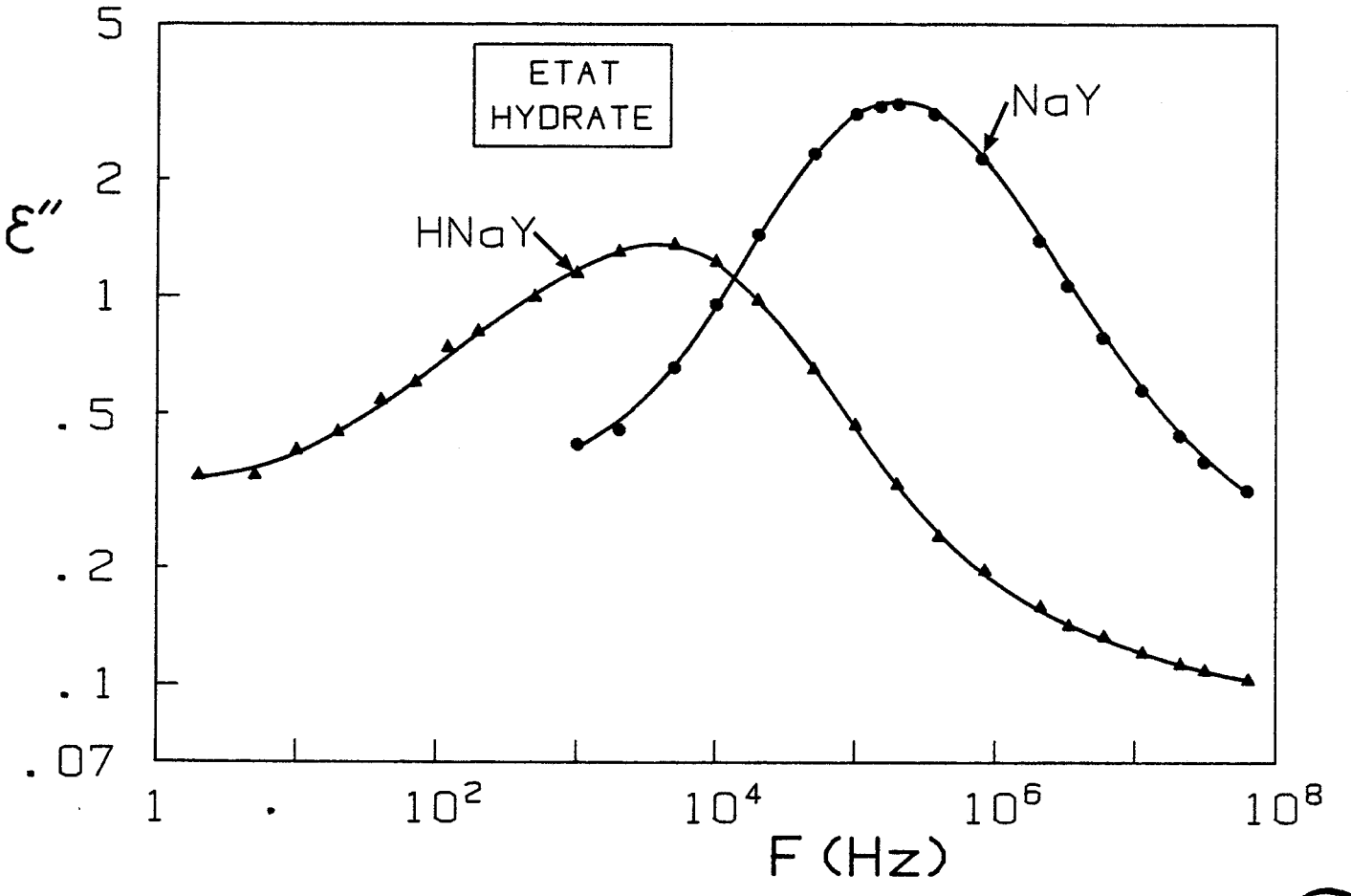
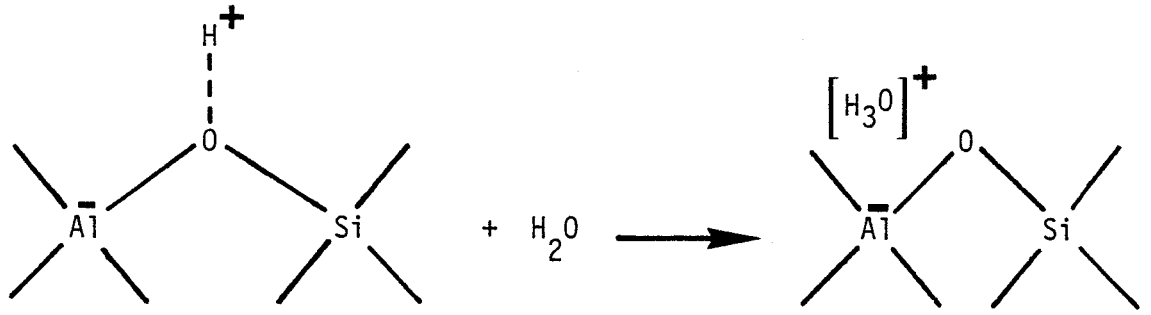


Figure 79: domaine 2 des zéolithes NaY et HNaY hydratées à 50 mg/g. T = +25°C.

A partir de ces spectres il est possible de faire les 2 remarques suivantes :

a) *première remarque* : On observe à 25°C sur HNaY à l'état hydraté, l'existence d'un domaine 2. Comme le nombre de cations Na^+ est très faible, ils ne peuvent pas être seuls à l'origine du domaine 2. Par conséquent, il faut admettre que les protons se comportent ici comme des cations c'est-à-dire qu'ils sont mobiles dans le réseau cristallin. Dans la zéolithe deshydratée cette mobilité est très faible car on n'observe pas à 25°C le domaine 2 dans la gamme de mesure. Par contre la mobilité augmente fortement dans la zéolithe hydratée. Dans ce cas, il se forme probablement des ions hydronium H_3O^+ : la présence de tels ions a aussi été évoquée récemment sur cette zéolithe à partir de mesures infrarouge [21].

Ceci peut être représenté par l'équation suivante :



(Equation 4)

Etat Deshydraté — Etat hydraté

b) *deuxième remarque* : l'amplitude et la distribution du domaine 2 de HNaY sont très différentes de celles de la zéolithe NaY de départ ($\Delta\varepsilon$ 'vaut respectivement 6.4 et 10.4,et α 38° et 26°). La diminution d'amplitude du domaine 2 de HNaY caractérise une perte de cristallinité par rapport à NaY. De même l'augmentation de distribution caractérise l'hétérogénéité de la zéolithe HNaY. Ces modifications subies par la zéolithe Y protonée ont probablement pour origine 2 effets décrits dans la littérature :

- La destruction partielle de structure : ce processus est connu depuis longtemps (22) mais ici à 400°C il est sans doute limité puisque la destruction totale du réseau se situe vers 850°C (23). Il n'est pas exclu aussi que l'eau de rehydratation (bien qu'en faible quantité) soit une cause supplémentaire de destruction partielle de la structure (24).

- La deshydroxylation partielle qui entraîne la condensation d'hydroxyles voisins sous forme d'eau. Elle pourrait atteindre à 400°C, 30% environ des hydroxyles initialement présents (22). Ajoutons que ces 2 effets sont sans doute liés (14) et qu'ils s'accompagnent d'un départ d'aluminium du réseau mis en évidence expérimentalement par RMN haute résolution (20) sous la forme $[Al (H_2O)_6]^{3+}$.

6.2.2. - CAS DE LA ZEOLITHE HY ULTRASTABLE

La zéolithe étudiée ici nous a été fournie par UNION CARBIDE sous la référence LZY82. Les principales étapes dans la réalisation de cette zéolithe sont les suivantes : tout d'abord un échange des cations Na^+ de la zéolithe NaY par NH_4^+ puis une calcination en lit épais à haute température sous pression de vapeur d'eau et enfin un traitement par HCl. Au total ceci lui confère une stabilité thermique jusque 1050°C (23) d'ou son appellation " ultrastable ". La formule chimique de cette zéolithe, que nous notons HY-US, est à l'état deshydraté :

$$HY - US : H_{41.5}\ Na_{0.5}\ Al_{42}\ Si_{150}\ O_{384}$$

sachant que le nombre d'hydrogène est supposé égal à la différence entre le nombre d'aluminium et de sodium.

Nous allons principalement étudier sur cette zéolithe les sites de BRONSTED et de LEWIS que l'on crée par des traitements thermiques à des températures différentes.

6.2.2.1. - Traitement thermique à 400°C

Nous avons calciné HY-US dans les conditions standards à 400°C : nous la notons HY-US400. A cette température, les sites acides crées sont en majorité de type BRONSTED (25).

a) *HY-US 400 non rehydraté* : le spectre IR effectué sur cet échantillon au Laboratoire de Chimie des Solides (PARIS VI) a confirmé l'existence des sites de BRONSTED. L'attribution des différentes raies observées ici (cf figure 80) a été proposée dans la littérature et peut être résumée de la façon suivante :

- la raie à 3550 cm^{-1} est attribuée à des OH situés dans les blocs sodalites (11).

- la raie à 3630 cm^{-1} et l'épaulement à 3695 cm^{-1} à des OH qui apparaissent en même temps que des aluminium extra-réseaux (26).

- la raie à 3670 cm^{-1} à des OH situés dans les grandes cavités (11).

- la raie à 3750 cm^{-1} a des OH au niveau des défauts de réseau crées lors du traitement de " stabilisation " (27).

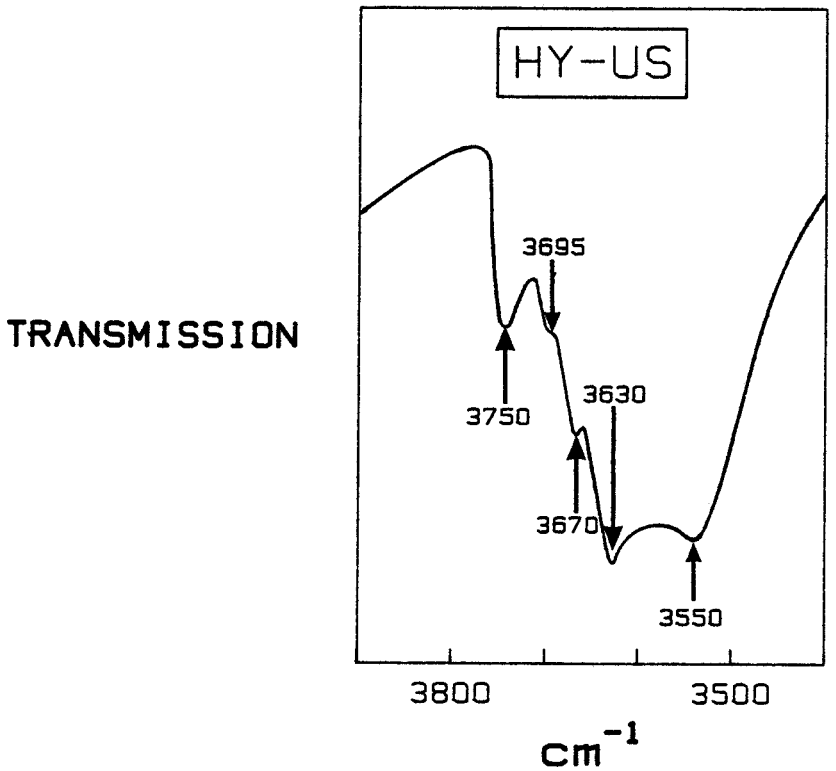
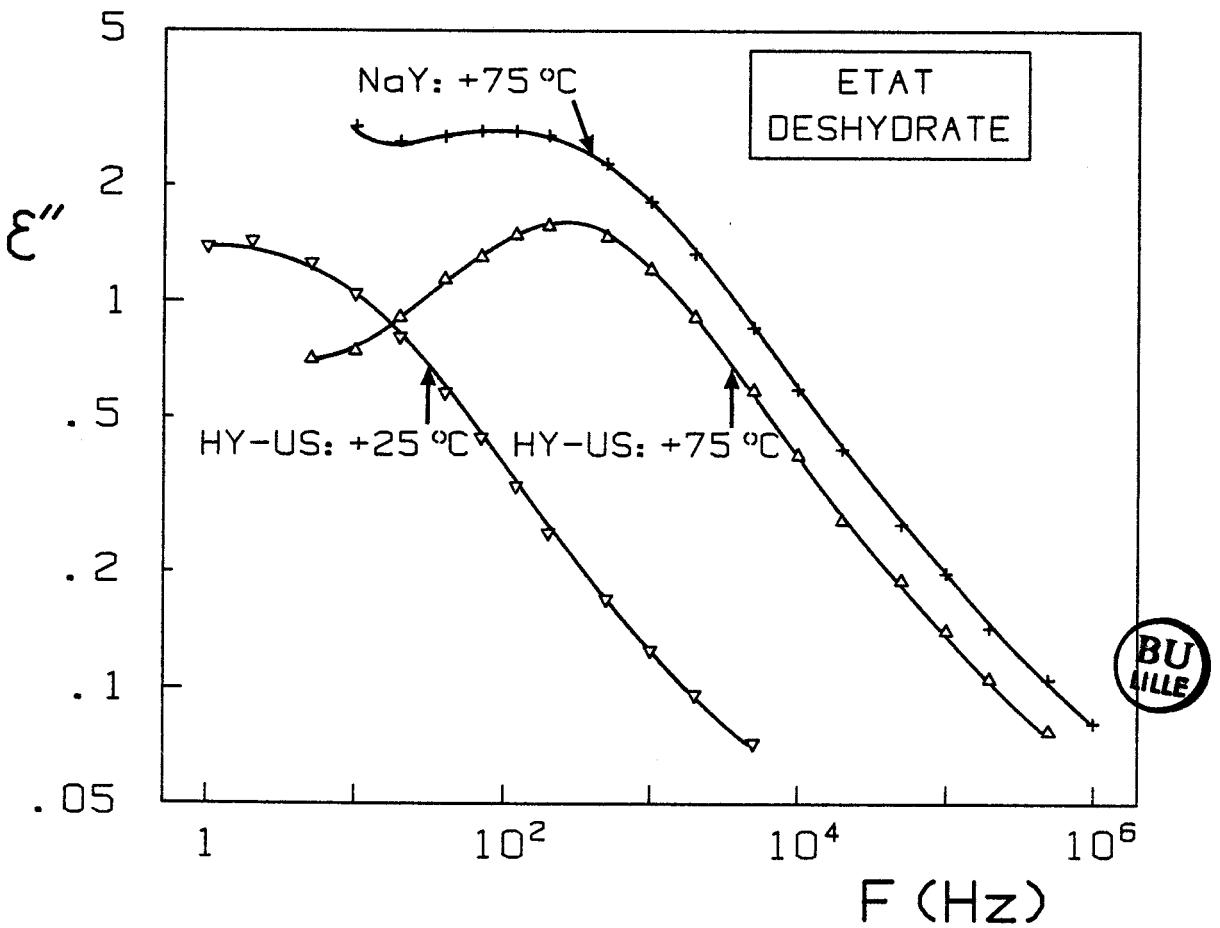


Figure 80: spectre infrarouge de la zéolithe HY ultrastable calcinée à 400°C.



BU LILLE

Figure 81: spectres diélectriques des zéolithes NaY et HY ultrastable calcinées à 400°C.

Les spectres diélectriques relevés à +25°C et +75°C ainsi que celui de NaY relevé à +75°C sont donnés figure 81. Nous allons faire plusieurs remarques à partir de l'observation de ces spectres :

a1) 1ère remarque :

Le fait majeur que l'on observe ici est l'existence du domaine 2 avec la zéolithe HY ultrastable : visible en partie à 25°C, il l'est complétement à 75°C. Comme cette zéolithe ne contient quasiment pas de cations Na^+, on peut donc affirmer que le domaine 2 a pour origine essentiellement les protons. A notre connaissance, c'est la première fois que les sauts de protons sont mis en évidence par relaxation diélectrique. De plus, les fréquences critiques des domaines 2 de NaY et HY-US400 sont quasiment identiques, ce qui montre que du point de vue électrique les sites de BRONSTED ont un comportement analogue à celui des cations monovalents. Ceci implique que les protons ne sont pas liés à la surface par une liaison covalente. Signalons que des aluminium extra-réseau chargés électriquement [23] peuvent intervenir dans la relaxation diélectrique. Cependant, leur nombre dans HY-US400 est probablement minoritaire par rapport à celui des protons [28].

a2) 2ème remarque :

On peut remarquer aussi que l'amplitude du domaine 2 de la zéolithe HY-US est environ la moitié de celle de NaY. Ceci peut s'expliquer par une destruction partielle de la structure dûe à la formation de défauts de réseau macroscopiques. Plusieurs faits sont en faveur de cette interprétation :

- la capacité d'adsorption en eau que nous avons mesurée est égale à 75% seulement de celle de NaY.

- la surface spécifique de LZY82 est 800 m^2/g environ contre 900 m^2/g pour NaY [29].

- le départ d'aluminium du réseau tel que le rapport Si/Al de la structure passe de 2.4 pour NaY à 4.5 environ pour HY-US [29].

a3) 3ème remarque :

Nous avons déterminé l'énergie d'activation E_A du domaine 2 de HY-US et trouvé 0.84 eV. Cette valeur est très supérieure à celle trouvée par RMN [30] sur une zéolithe analogue (en kJ/mole : 81 contre 26)(*) . Rappelons qu'en RMN cette énergie est déterminée, généralement, en présence d'une phase adsorbée (H_2O, NH_3 , pyridine) et qu'elle correspond à l'extraction d'un proton de son site. On voit donc qu'en relaxation diélectrique, E_A correspond au déplacement simultané de plusieurs protons. Ainsi, après avoir montré expérimentalement que quelques soient les types de cations présents dans une zéolithe, leurs mouvements sont corrélés (cf chapitre 3, § 3.2), nous constatons ici qu'il en est de même pour les protons.

a4) 4ème remarque :

Nous avons effectué des mesures dans la partie haute fréquence (jusque 5 GHz) correspondant à celle du domaine 3, mais en fait nous n'avons pas observé ce domaine avec HY-US. Rappelons que ce domaine a été attribué antérieurement [31] à 2 mécanismes : l'orientation partielle des hydroxyles et la durée de vie de liaisons hydrogène engagées par des molécules d'eau. Or ici HY-US contient uniquement des hydroxyles et pas d'eau. Il semble donc, à partir de nos résultats, que la contribution des hydroxyles au domaine 3 des zéolithes, sont à reconsidérer.

b) *HY-US 400 rehydratée* : Lorsqu'on rehydrate HY-US, on constate que la fréquence critique du domaine 2 augmente. Ceci indique que les protons se comportent comme des ions solvatés, tels que H_3O^+ par exemple, ainsi que nous l'avons proposé pour la zéolithe HNaY. On peut alors comparer les domaines 2 des zéolithes HNaY et HY-US. La seule sifférence importante que l'on peut observer se situe au niveau de la distribution de ces domaines comme nous le montrons figure 82 (en les superposant). La distribution du domaine 2 de HY-US est nettement inférieure à celle de HNaY et en fait elle est voisine de celle de la zéolithe NaY de départ.

(*) 96.5 kj/mole = 1 eV/charge élémentaire.

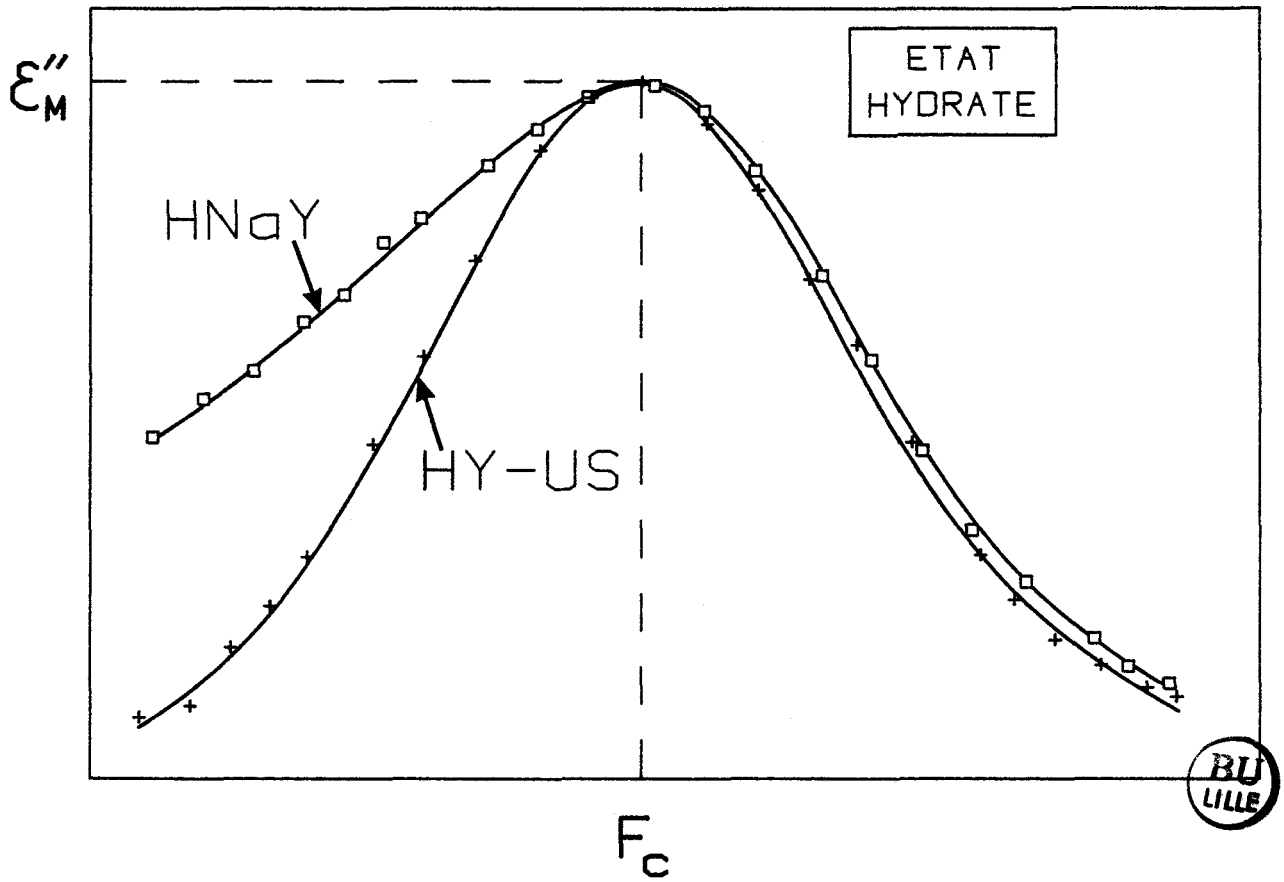


Figure 82: comparaison des domaines 2 des zéolithes HNaY et HY ultrastable hydratées à 50 mg/g. T = +25°C.

Ce résultat paraît à priori paradoxal pour HY-US dans la mesure ou l'on s'attend à avoir une distribution du domaine 2 analogue à celle de HNaY à cause de la destruction partielle de la structure. On peut l'interpréter, en accord avec des mesures par RMN haute résolution [32], par une amélioration de l'homogénéité de la partie non détruite lors du traitement " d'ultrastabilisation ". L'hypothèse d'une recristallisation, évoquée dans la littérature [19], peut expliquer cet effet. Finalement, on voit donc que la zéolithe HY ultrastable est plus intéressante que la zéolithe HNaY pour son homogénéité et sa cristallinité qui sont sans doute à l'origine de sa meilleure stabilité thermique.

6.2.2.2. - Traitement thermique à 700°C

Pour éliminer une grande partie des protons de la zéolithe HY ultrastable en vue de former des sites acides de LEWIS, il faut calciner cette zéolithe à haute température. On s'en rend compte sur les spectres infrarouge (cf figure 83) relevés à 400°C sous azote et 500°C sous vide (correspondant approximativement à 600°C sous azote). En particulier, les amplitudes des raies à 3550 cm^{-1} et 3670 cm^{-1} correspondant aux protons liés au réseau, ont fortement diminué.

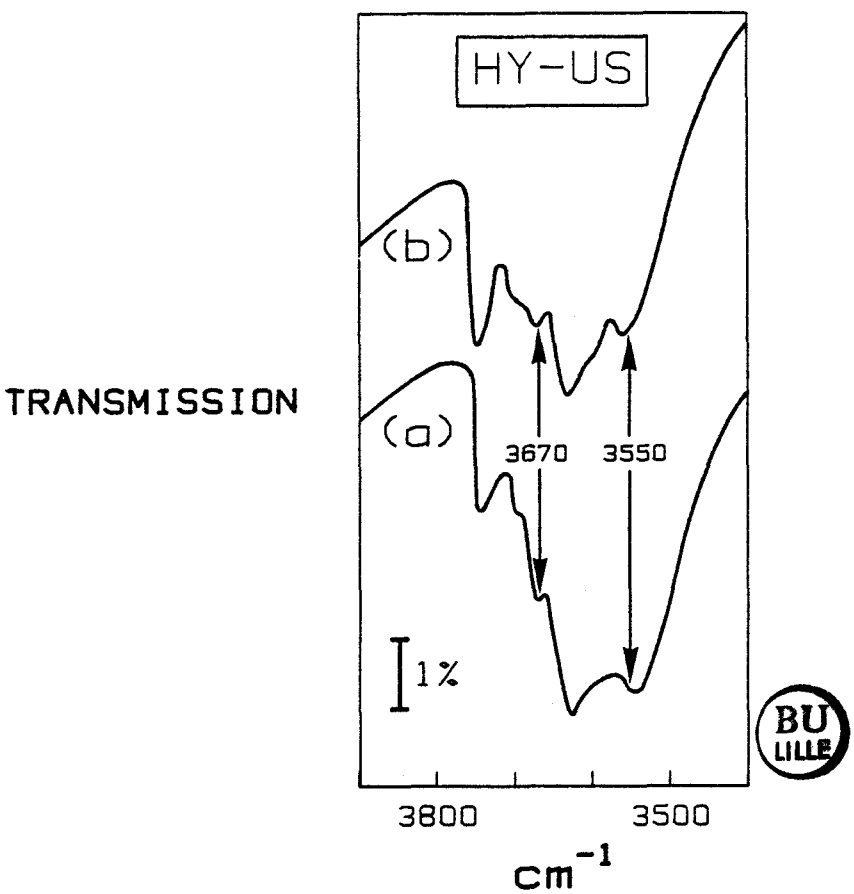


Figure 83: spectres infrarouge de la zéolithe HY ultrastable
(a) calcinée à 400°C sous N_2
(b) calcinée à 500°C sous vide

Pour être sur d'éliminer la plupart des protons de HY-US, nous avons donc calciné cette zéolithe à 700°C sous azote : nous notons cet échantillon HY-US700.

a) *HY-US 700 non rehydraté* : le spectre diélectrique relevé à +25°C ne présente pas de domaine 2, contrairement au spectre de HY-US 400 comme nous le montrons figure 84.

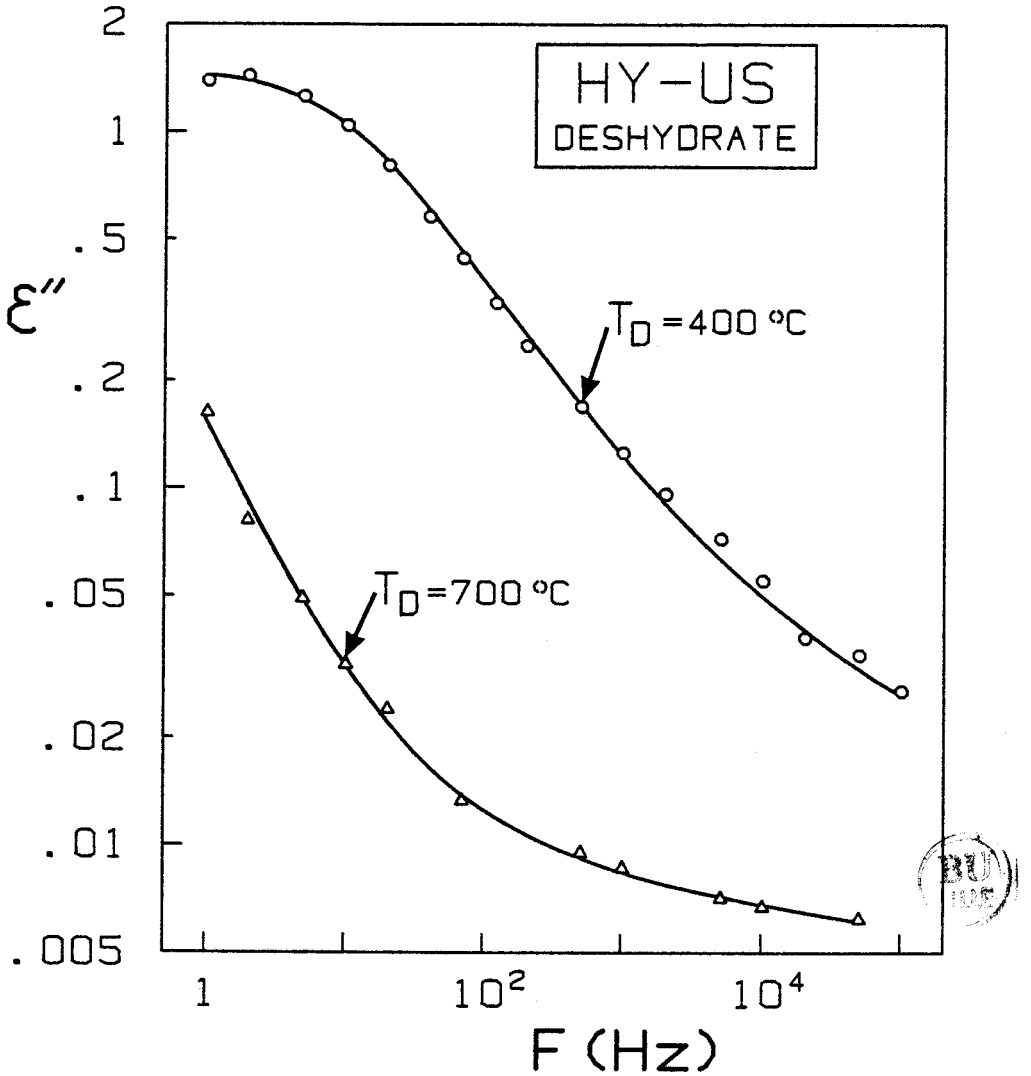


Figure 84: spectres diélectriques de la zéolithe HY ultrastable déshydratée à 400°C et 700°C. T = +25°C.

Le départ des protons du réseau par la condensation d'hydroxyles et la formation simultanée de sites de LEWIS se traduit donc, soit par un décalage du domaine 2 vers les basses fréquences, soit par la disparition de ce domaine. Pour lever cette indétermination, nous avons rehydraté cet échantillon.

b) *HY-US 700 rehydraté* : On voit en fait apparaître le domaine 2 à partir d'une hydratation de 50 mg/g et à 120 mg/g il est totalement " visible " (cf. figure 85). L'existence de ce domaine est liée d'une part aux sites de LEWIS et d'autre part aux protons résiduels non éliminés par la calcination à 700°C. A ces derniers peuvent s'ajouter aussi des protons provenant de molécules d'eau dissociées par la présence d'espèces aluminiques cationiques. Néanmoins, on peut penser que ces sites de BRONSTED sont probable-

blement minoritaires (29). En ce qui concerne la nature des sites de LEWIS, il faut envisager les 2 hypothèses rappelées précédemment (cf § 6.1.2.3.).

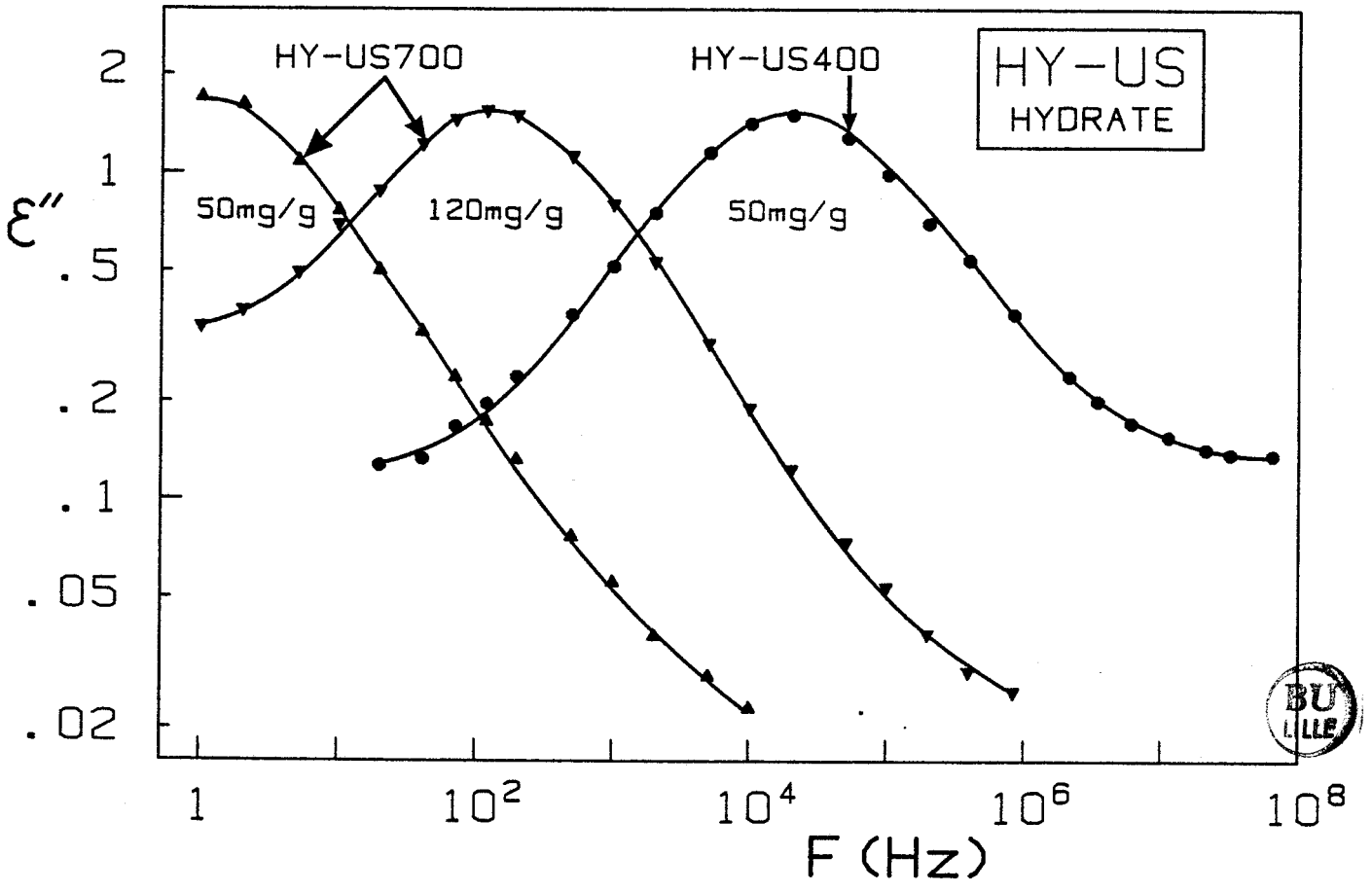
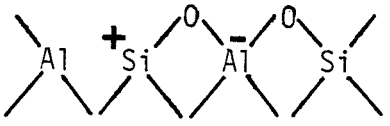


Figure 85: spectres diélectriques de la zéolithe HY-ultrastable déshydratée à 400°C et 700°C puis réhydratée.
T = +25°C.

D'après la première hypothèse, les sites de LEWIS sont de type :



. Comme toutes les charges électriques ici sont fixes, les moments dipolaires associés doivent statistiquement s'annuler au niveau de l'ensemble de l'échantillon,et donc l'amplitude du domaine 2 de HY-US 700 devrait être nulle. Or, ce n'est pas ce que nous observons puisque en fait l'amplitude du domaine 2 est la même pour HY-US400 et HY-US700 (cf figure 85). Dès lors, nos résultats peuvent s'expliquer uniquement à partir de la deuxième hypothèse à savoir que les sites de LEWIS se comportent comme des cations. On peut préciser aussi que ces cations n'ont pas un comportement analogue à celui des protons puisque les spectres diélectriques de HY-US400 et HY-US700 sont très différents (cf figure 84). De même leurs intéractions avec l'eau sont

très différentes : elles sont beaucoup plus faibles dans le cas des sites de LEWIS (cf figure 85). Finalement nos résultats sont compatibles avec l'existence d'espèces cationiques AlO^+ postulées dans la littérature comme étant les sites de LEWIS (15, 33).

6.2.3. - REMARQUES CONCERNANT L'ACIDITE -

L'utilisation des zéolithes Y protonées est très importante dans le domaine de la catalyse : leur activité a été reliée à l'existence des sites acides de BRONSTED (34) et de LEWIS (35). Bien que la corrélation ne soit pas directe entre acidité et activité (36) il est néanmoins intéressant d'avoir des informations sur l'acidité présentée par une zéolithe. Aussi, de nombreuses techniques de mesures ont été utilisées pour déterminer cette acidité comme par exemple par IR, TPD, calorimètre, RMN haute résolution (37)... Nous allons voir brièvement quels pourraient être les apports de la relaxation diélectrique à partir des résultats obtenus sur les zéolithes HY. En ce qui concerne la détermination de l'acidité, on distingue habituellement 2 grandeurs indépendantes : le nombre de sites et la force de ces sites.

a) *Nombre de sites acides* : cette détermination se fait généralement à partir de l'adsorption d'une base comme la pyridine qui permet de quantifier les sites de BRONSTED et de LEWIS (par IR) et les OH acides et non acides (par RMN haute résolution) à partir de la modification des raies observées. Une telle étude n'a jamais été réalisée, à notre connaissance, par relaxation diélectrique. Il nous semble d'ailleurs que les modifications subies par le domaine 2 en présence d'une phase adsorbée (cf chapitre 4,§ 4.1) soient insuffisantes pour répondre au problème posé.

Il faut noter qu'actuellement la détermination exacte du nombre de sites soit devenue moins importante car de toute façon l'activité catalytique de la zéolithe HY ultrastable par exemple est si élevée qu'il faut la mélanger avec un matériau inactif (38).

b) *Force des sites acides* : Dans le cas d'un site de BRONSTED, elle peut être définie comme la force de la liaison oxygène-hydrogène d'un hydroxyle ou en d'autres termes plus la mobilité d'un proton sera grande, plus le site de BRONSTED associé sera fort. Dans cette optique, on peut utiliser la fréquence critique du domaine 2 simplement pour comparer la force acide de différentes zéolithes : ainsi par exemple pour les zéolithes Y deshydratées à 400°C, HNaY serait moins acide que HY-ultrastable (car on a respectivement :

$F_c < 1\ H_z$ et $F_c \# 1\ H_z$ à 25°C). Bien entendu une telle comparaison n'est significative que dans des zéolithes ou les protons sont les entités majoritaires vis à vis des cations Na^+ résiduels et des espèces aluminiques cationiques.

Finalement, l'apport de la relaxation diélectrique à la question de l'acidité est actuellement très limité. Des travaux, nécessitant la mise au point de cellules de mesures fonctionnant au moins à 200°C seraient nécessaires pour se rapprocher des conditions d'utilisation des zéolithes en catalyse.

6.3. - ETUDE DES ZEOLITHES M PROTONEES

Nous avons utilisé pour cette étude 3 échantillons. Deux de ces échantillons sont de fabrication industrielle et proviennent de l'attaque acide de la mordénite sodique soit de type larges pores (NORTON) soit de type petits pores (LA GRANDE PAROISSE). D'après les fabricants, ce traitement permet d'échanger la quasi totalité des cations sodium par des protons et de plus il " débouche " les pores de la mordénite petits pores [39]. Le troisième échantillon a été réalisé à l'I.F.P. par F. RAATZ à partir de la mordénite petits pores : suivant un traitement qui échange complètement les cations sodium sans toutefois " déboucher " les pores [40]

En fait, les spectres diélectriques de ces échantillons, que ce soit à l'état deshydraté ou à l'état rehydraté, montrent très peu de différences. Par conséquent, dans cette étude nous présentons les résultats obtenus avec l'un de ces échantillons uniquement, à savoir la mordénite protonée larges pores de NORTON. La formule chimique de cet échantillon que nous notons HM-LP, est donnée par :

$$HM\text{-}LP : H_{4.5}\ Na_{0.5}\ Al_5\ Si_{36}\ O_{82}$$

6.3.1. - ETAT DESHYDRATE

La zéolithe HM-LP a été deshydratée à 400°C, en lit mince, dans les conditions standard. Le spectre diélectrique relevé à 25°C est donné figure 86, où nous avons aussi représenté celui de la mordénite larges pores NaM-LP à cations sodium.

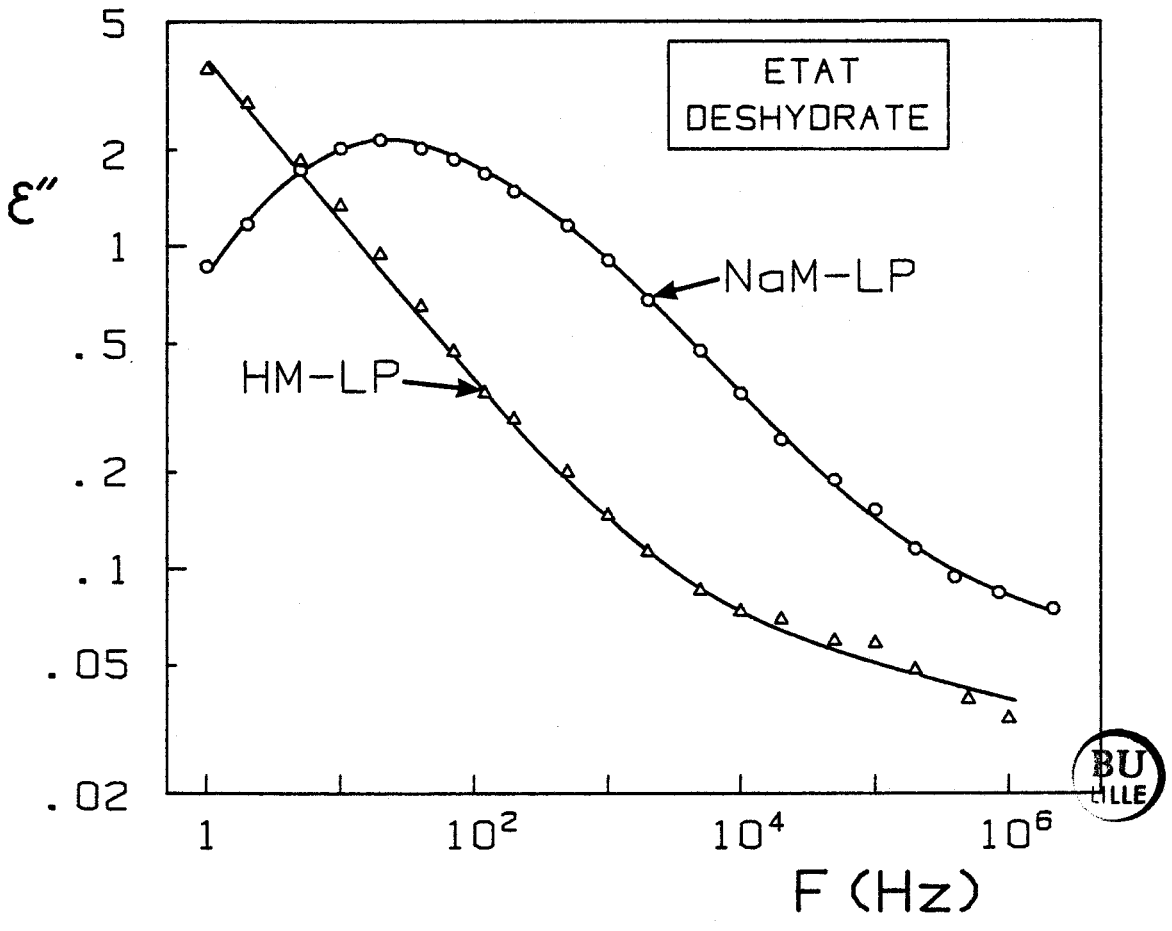


Figure 86: spectres diélectriques des mordénites larges pores HM et NaM déshydratées à 400°C. T = +25°C.

On constate que la mordénite protonée ne présente pas de domaine 2 mais une conductivité importante. Si le domaine 2 existe, il est rejeté en basse fréquence par rapport à la mordénite à cations sodium comme nous l'avons déjà observé pour les zéolithes HNaX et HNaY. Pour vérifier si le domaine 2 existe, nous avons rehydraté HM-LP.

6.3.2 - ETAT HYDRATE

Nous donnons, figure 87, les spectres diélectriques relevés à 25°C des zéolithes HM-LP et NaM-LP rehydratées à 100 mg/g.

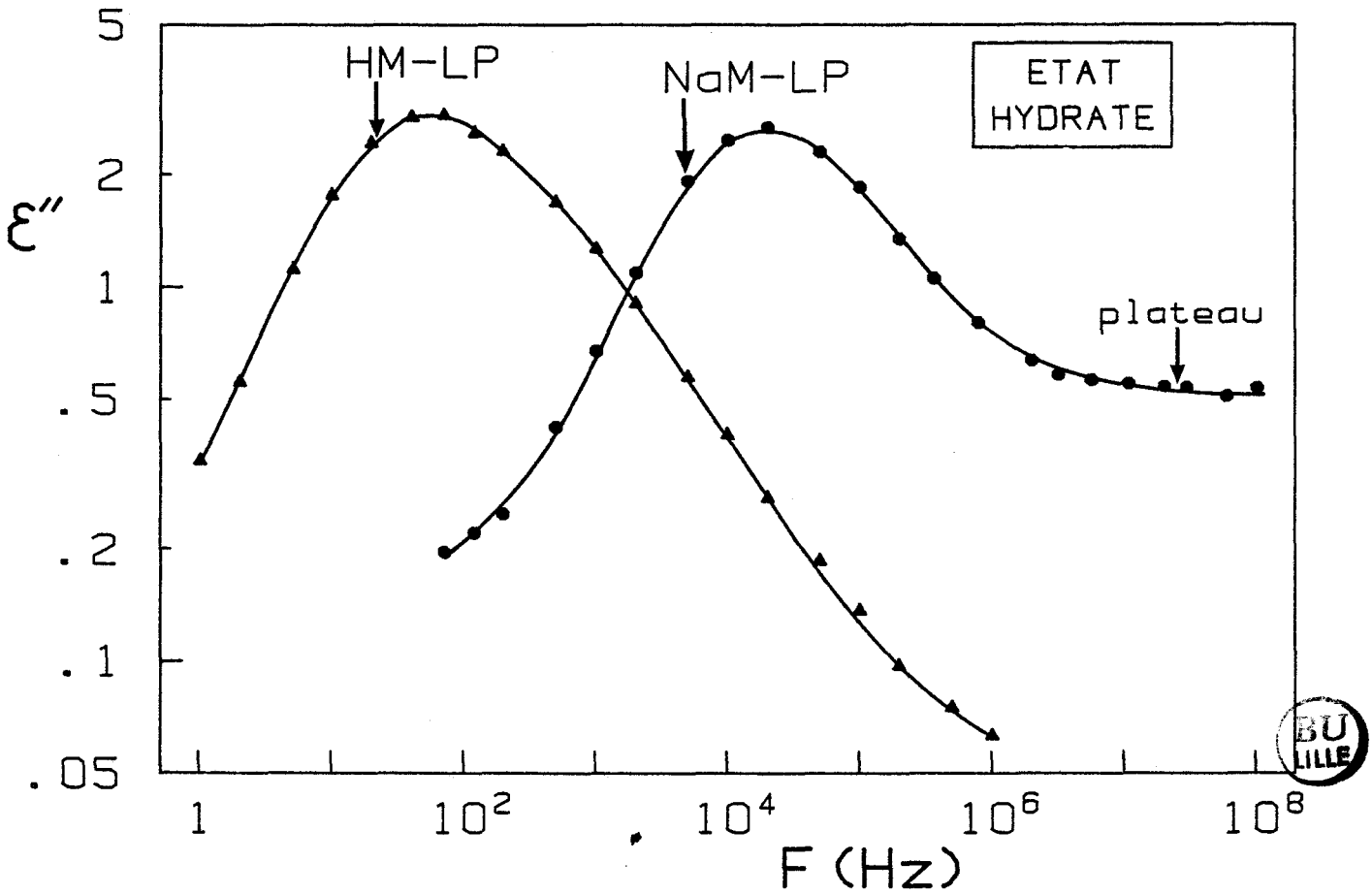


Figure 87: spectres diélectriques des mordénites larges pores HM et NaM réhydratées à 100 mg/g. T = +25°C.

Après rehydratation, le domaine 2 de la mordénite protonée apparaît nettement dans la gamme de fréquence de mesure. Ainsi, comme pour les zéolithes Y protonées, ceci met en évidence l'existence d'ions H_3O^+ dans les zéolithes M protonées.

On note ici que l'amplitude du domaine 2 de HM-LP est voisine de celle de NaM-LP. Ce résultat est tout à fait différent de celui obtenu avec les zéolithes HY (cf figure 79). Compte tenu de l'interprétation proposée pour ces dernières (cf § 6.2.1.2.6) on peut penser que les mordénites protonées ne subissent ni deshydroxylation, ni destruction de structure notable à 400°C. Ceci est en accord avec des résultats obtenus par T P D sur des zéolithes analogues (41).

On remarque aussi que la distribution du domaine 2 de HM-LP est différente de celle de la zéolithe de départ NaM-LP car elle ne présente pas de " plateau " en haute fréquence. Ce résultat est à rapprocher de la répartition différente des protons et des sodium dans les mordénités larges pores déterminée par diffraction de rayons X (42, 43).

- C O N C L U S I O N -

Nous avons effectué la première étude systématique, à notre connaissance par relaxation diélectrique, sur des zéolithes protonées. Les principaux résultats obtenus à partir de cette technique ainsi que par des mesures complémentaires en infrarouge et diffraction de rayons X peuvent être résumés en 4 points. Nous avons montré que :

1)- dans toutes les zéolithes protonées, les protons sont mobiles dans le réseau cristallin et ce, même à +25°C. De ce point de vue, ils se comportent comme des cations et leurs mouvements de sauts entre oxygènes voisins de la structure, sont corrélés.

2)- la réalisation de zéolithes protonées par calcination suivant la méthode du " lit épais " aboutit à des résultats tout à fait différents suivant les faujasites X et Y :

- pour la zéolithe X, l'homogénéité, la cristallinité et la stabilité thermique sont moins bonne qu'avec une calcination en " lit mince ".

- pour la zéolithe Y c'est le contraire : ceci aboutit à la formation de la zéolithe HY ultrastable qui présente la meilleure stabilité thermique de toutes les zéolithes protonées.

3)- la structure des zéolithes fortement protonées supporte un traitement thermique ($>$ 300°C) permettant de former des sites de BRONSTED d'autant mieux que le rapport Si/Al est élevé :

- pour la zéolithe X (Si/Al = 1.2) la destruction de la structure commence à partir d'un taux de décationisation de 40%.

- pour la zéolithe Y (Si/Al = 2.4) la destruction est seulement partielle pour un taux de décationisation de 90%.

- pour la zéolithe M (Si/Al = 5) la cristallinité est conservée pour une décationisation à 90%.

4)- les sites de LEWIS formés par calcination à haute température ($>$ 600°C) se comportent dans lesfaujasites X et Y protonées comme des cations. Ceci permet de retenir l'hypothèse suivant laquelle ces sites sont des aluminium qui ont été extraits du réseau lors du traitement thermique.

CHAPITRE 7 : ETUDE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE DES ZEOLITHES X CONTENANT DES PARTICULES METALLIQUES.

- INTRODUCTION -

Les propriétés catalytiques des métaux tels que nickel, platine, palladium sont connues depuis plus d'un siècle. Pour des raisons économiques, il est intéressant d'utiliser ces métaux à l'état fortement dispersé car ils présentent ainsi une surface beaucoup plus grande par unité de masse. Actuellement, la formation et la stabilisation de petites particules métalliques (de 10 à 20 Å) s'effectue sur des supports amorphes ou cristallins tels que les zéolithes [1].

L'étude de leur caractérisation et de leur comportement a mis en évidence l'absence d'intéractions particules-support. Sur ce sujet, nous avons publié des résultats préliminaires obtenus par relaxation diélectrique [2, 3] montrant l'intérêt de cette technique pour ce type d'étude. Dans ce chapître, nous présentons une étude plus complète effectuée sur des zéolithes X contenant des particules de nickel. Ces zéolithes ont été préparées au laboratoire de Chimie des Solides de l'Université de PARIS VI.

7.1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS - CARACTERISATION

7.1.1. - Choix des échantillons

Il existe plusieurs méthodes pour réaliser des particules métalliques dans les zéolithes. La technique la plus courante consiste à effectuer un échange de cations puis de réduire les cations introduits en utilisant un agent réducteur tel que l'hydrogène. Les cations les plus intéressants pour le domaine de la catalyse sont ceux des éléments de transition : Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}... Notre choix s'est porté sur le nickel car le laboratoire qui a préparé les échantillons utilisés, possède une grande expérience avec ce métal.

En ce qui concerne la zéolithe de départ, nous avons choisi la zéolithe NaX car de toutes les zéolithes étudiées c'est celle dont la fréquence critique du domaine 2 est la plus élevée. Cette condition est en effet impérative dans cette étude pour les 2 raisons suivantes :

- Lorsqu'on introduit un cation divalent (comme Ni^{2+}) dans une zéolithe, la fréquence critique du domaine 2 est toujours décalée de façon drastique vers les basses fréquences. Ainsi nous donnons, à titre d'exemple, figure 88 l'évolution de cette fréquence critique pour la zéolithe NaX en

fonction du taux d'échange des cations Na^+ par Ni^{2+} de 0 à 65%.

- il n'est pas possible ici de rehydrater les échantillons contenant des particules métalliques de nickel pour augmenter la fréquence critique du domaine 2 car cela entraînerait la destruction de ces particules.

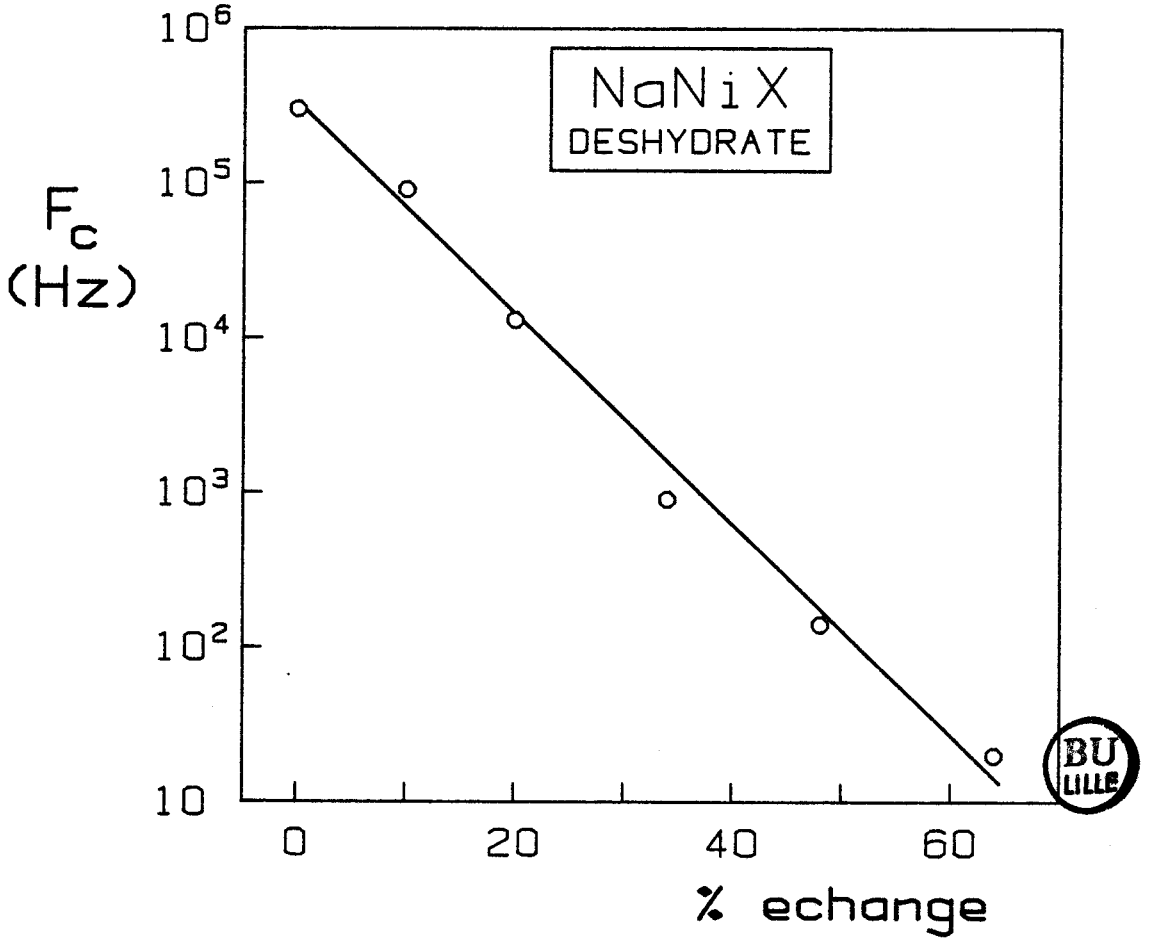


Figure 88: évolution de la fréquence critique du domaine 2 des zéolithes NaNiX déshydratées à 400°C. T = +25°C.

Pour observer complétement le domaine 2 d'une zéolithe, il faut compter 3 décades de fréquences environ de part et d'autre de la fréquence critique. C'est pourquoi, d'après la figure 88 et compte tenu de la gamme de fréquence de mesure, on ne peut pas prendre d'échantillon dont le taux d'échange en cations Ni^{2+} dépasse 30%. De plus, nous avons montré antérieurement (cf chapitre 2, figure 17) qu'une destruction de la structure se produit au fur et à mesure que le taux d'échange augmente. Aussi, nous avons adopté un taux d'échange de 20%. Cet échange a été réalisé dans une solution à 0.01 M de $NiNO_3$ pendant 24 Heures à température ambiante. L'échantillon correspondant que nous notons Ni_8X a la formule chimique suivante à l'état deshydraté :

Ni_8X : $Ni_{8.5}\ Na_{69}\ (AlO_2)_{86}\ (Si\ O_2)_{106}$

Dans cette étude, les particules métalliques ont toutes été réalisées sur cet échantillon. Pour cela, il est d'abord prétraité sous vide pendant 6 heures pour le deshydrater. Il est ensuite réduit par l'une ou l'autre des 2 méthodes que nous décrivons ci-après et utilisant soit l'hydrogène moléculaire, soit l'hydrogène atomique.

7.1.2. - REDUCTION PAR HYDROGENE MOLECULAIRE

a) Méthode : après prétraitement, l'échantillon est soumis à un balayage d'hydrogène de 5 dm^3/ heure à une pression de 100 torrs et ce à température élevée pour assurer la réduction des ions nickel. Les réactions qui se produisent alors sont probablement complexes. Néanmoins, on peut traduire la formation de nickel métallique par l'équilibre chimique suivant (4):

$$Ni^{2+} + H_2 \underset{\longleftarrow}{\overset{T_R}{\longrightarrow}} Ni° + 2\ H^+$$

On peur noter, d'après cette équation, qu'il se forme des protons pour assurer la neutralité électrique de l'échantillon. La valeur du taux de réduction $\alpha°$ est donnée par la formule :

$$\alpha^o = \frac{Ni°}{Ni° + Ni^{2+}} \times 100$$

$\alpha°$ peut être déterminé à partir de la consommation d'hydrogène. Aussi M. BRIEND-FAURE et Coll. (5) ont donné pour Ni_8X l'évolution de $\alpha°$ en fonction du temps de réduction t_R pour quelques valeurs de la température de réduction T_R

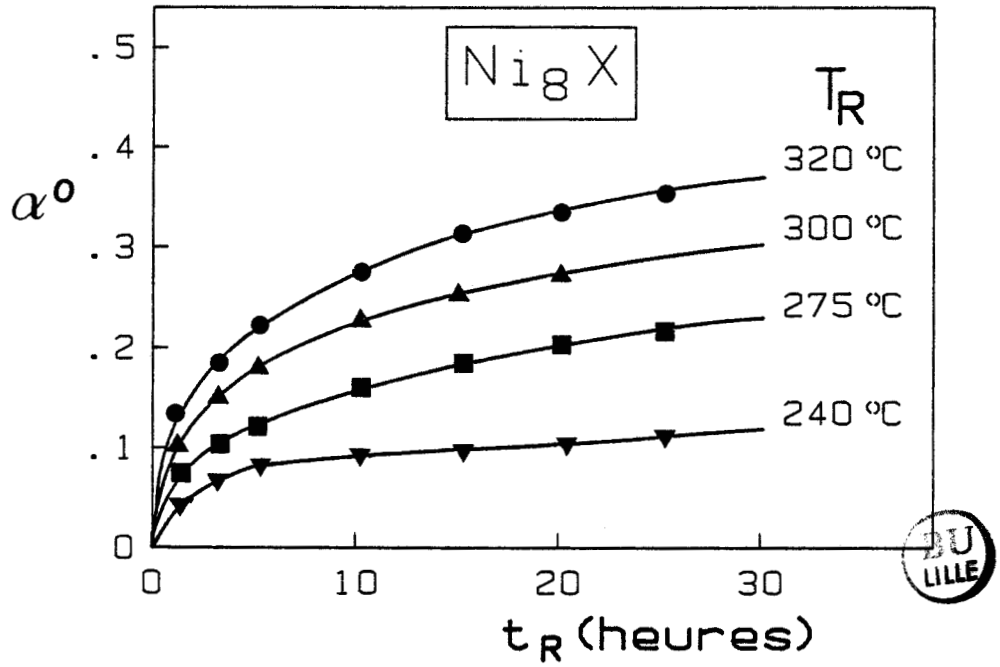
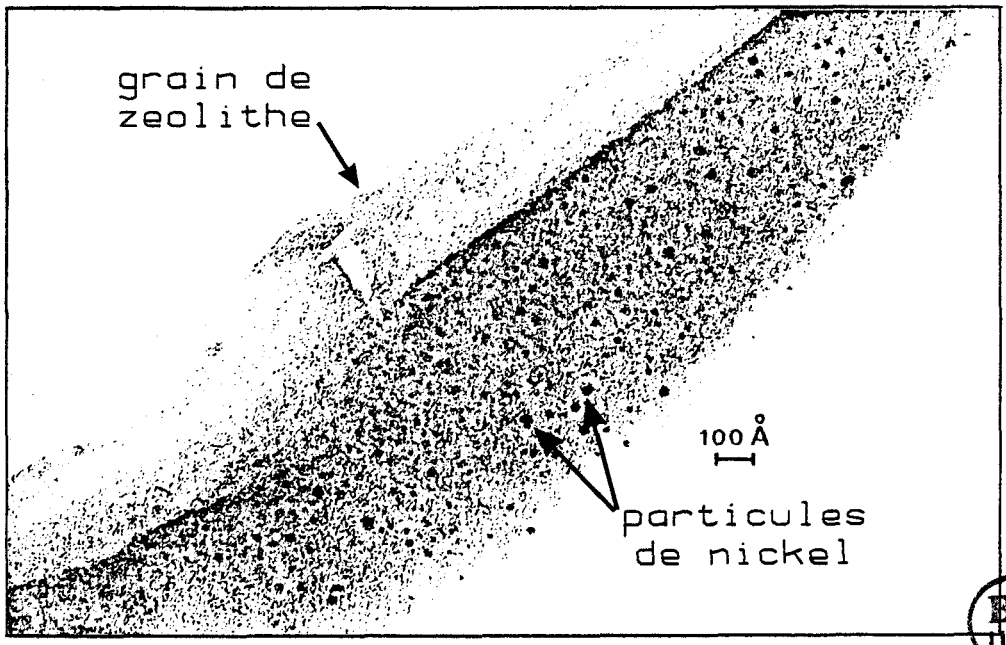


Figure 89: courbes de réduction $\alpha°$ (t_R) pour Ni_8X à différentes températures T_R.
D'après M. BRIEND-FAURE et Coll.[5]

On voit, d'après la figure 89, que le taux de réduction dépend de T_R et t_R. Il faut signaler qu'en modifiant les valeurs de ces paramètres, on peut obtenir tous les taux de réduction compris entre 0 et 100%. Par cette étude, 4 taux de réduction ont été réalisés : ils sont de l'ordre de 25%, 42%, 73% et 100%.

b) *Mise en évidence de particules métalliques de nickel* : Grâce à un microscope électronique haute résolution, il est possible de visualiser les agrégats de nickel à l'intérieur d'un grain de zéolithe comme le montre le cliché figure 90 (6). On y distingue de nombreuses particules d'environ 20 Å réparties de façon assez homogène.



BU
LILLE

Figure 90: image par microscopie électronique haute résolution d'un grain de zéolithe Ni_8X contenant des particules de nickel.

Ainsi, en plus de la mise en évidence directe des particules métalliques, cette technique donne un ordre de grandeur de la taille des particules et de leur répartition à l'intérieur et à la surface d'un grain de zéolithe.

c) *Caractérisation de la taille des particules métalliques* : ceci a été fait par des mesures magnétiques statiques [7] ainsi que par résonance ferromagnétique [8]. Nous n'allons pas présenter ces techniques ici, ni les courbes obtenues car cela nécessiterait des développements qui sortent du cadre de ce mémoire. A partir de ces mesures, il est possible de déterminer la taille moyenne des particules : les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 12 (§ 7.1.4). Il faut signaler en fait qu'il existe, dans tous les échantillons réduits par H_2, une diversité dans la taille des particules. Ainsi, en dehors des valeurs données, on trouve aussi des particules de petite taille (< 15 Å) et des particules de grande taille (> 60Å). Les premières peuvent être situées à l'intérieur des grains alors que les autres sont probablement situées à la périphérie de ces grains. On dit qu'il y a *bi-dispersion* (cf tableau 13).

7.1.3. - REDUCTION PAR HYDROGENE ATOMIQUE

Cette méthode de réduction originale a été mise au point au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université PARIS VI. L'hydrogène atomique H° est produit dans une cavité à décharge dans laquelle passe un flux d'hydrogène moléculaire H_2 sous une pression de 1 torr, à un débit de 2.5 dm^3/heure. La puissance de la décharge est de 250 W et la fréquence 2.45GHz. L'échantillon est placé au niveau du plasma : il y est maintenu à une température de 0 ° C pendant la durée de l'opération soit 6 heures environ. L'intérêt de cette méthode par rapport à la précédente est qu'à cette température la migration des atomes de nickel est limitée, ce qui entraîne essentiellement la formation de petites particules. De plus elles sont réparties de façon homogène dans les grains de zéolithe (monodispersion). Ceci a été montré par les différentes méthodes de caractérisation décrites dans le paragraphe précédent.

Avec cette méthode, seuls des échantillons totalement réduits ont été réalisées en vue d'une comparaison avec ceux réduits par hydrogène moléculaire.

7.1.4. - TABLEAU RECAPITULATIF

Nous donnons dans le tableau 13 la nomenclature, le prétraitement, les conditions de réduction et les caractéristiques des particules formées par les 2 méthodes de réduction.

Nomenclature	Température de prétraitement	Réduction				Particules	
		méthode	température	durée	taux	taille moyenne	dispersion
Ni_8X-25H_2	400°C	H_2	250°C	70 h	25%	25 Å	Bi-dispersion
Ni_8X-28H_2	500°C	H_2	330°C	5 h	28%		
Ni_8X-42H_2	400°C	H_2	320°C	17 h	42%	40 Å	
Ni_8X-70H_2	500°C	H_2	500°C	2h30	70%	70 Å	
Ni_8X-73H_2	400°C	H_2	400°C	8 h	73%		
Ni_8X-100H_2	400°C	H_2	450°C	27 h	100%	100-200Å	
	500°C	H_2	450°C	20 h			
	500°C	H_2	500°C	15 h			
Ni_8X-100H	400°C	H	0°C	6 h	100%	10 Å	mono-dispersion

Tableau 13

BU LILLE

La nomenclature adoptée pour les échantillons réduits est tout d'abord la référence de l'échantillon de départ Ni_8X suivie du pourcentage de réduction et de la méthode de réduction.

Avec la méthode de réduction par H_2 nous avons fait varier différents paramètres, pour un taux de réduction donné, de manière à voir leurs influences sur la relaxation diélectrique. Ce sont soit la température de prétraitement soit la température et la durée de réduction.

7.1.5. - PREPARATION DES ECHANTILLONS DIELECTRIQUES

Les zéolithes contenant des particules métalliques nous sont fournies dans des ampoules de verre scellées. Nous les enrobons d'huile dans une boîte à gants comme tous les autres échantillons étudiés dans ce travail. Mais ici compte tenu des faibles quantités disponibles (200 à 250 mg), nous avons été amené à augmenter la quantité d'huile enrobante de manière à remplir la cellule diélectrique comme pour tous les autres échantillons présentés dans les chapitres précédents. Pour cela, nous avons diminué la concentration Θ (rapport du volume de zéolithe au volume total) de 0.3 à 0.22. Il en résulte évidemment une diminution des amplitudes ε''_M et $\Delta\varepsilon'$ de tous les domaines 2 des échantillons présentés dans ce chapitre, mais ceci ne modifie par les conclusions que l'on peut tirer à partir de ces amplitudes.

7.2. - ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE Ni_8X REDUITE PAR HYDROGENE MOLECULAIRE

Rappelons que la relaxation diélectrique donne des informations à partir des mouvements des charges électriques c'est-à-dire ici ceux des cations non réduits. Elle nous renseigne aussi sur l'état de la matrice cristalline par la mise en évidence de défauts de réseau. Par contre, elle ne donne pas d'informations directes sur les particules métalliques qui sont neutres électriquement, à moins qu'une partie de celles-ci soient chargées.

7.2.1. - ETUDE DES ZEOLITHES NON REDUITES

Nous présentons, figure 91, les domaines 2 relevés à +25°C, des zéolithes NaX et Ni_8X deshydratées à 400°C sous vide et non réduites.

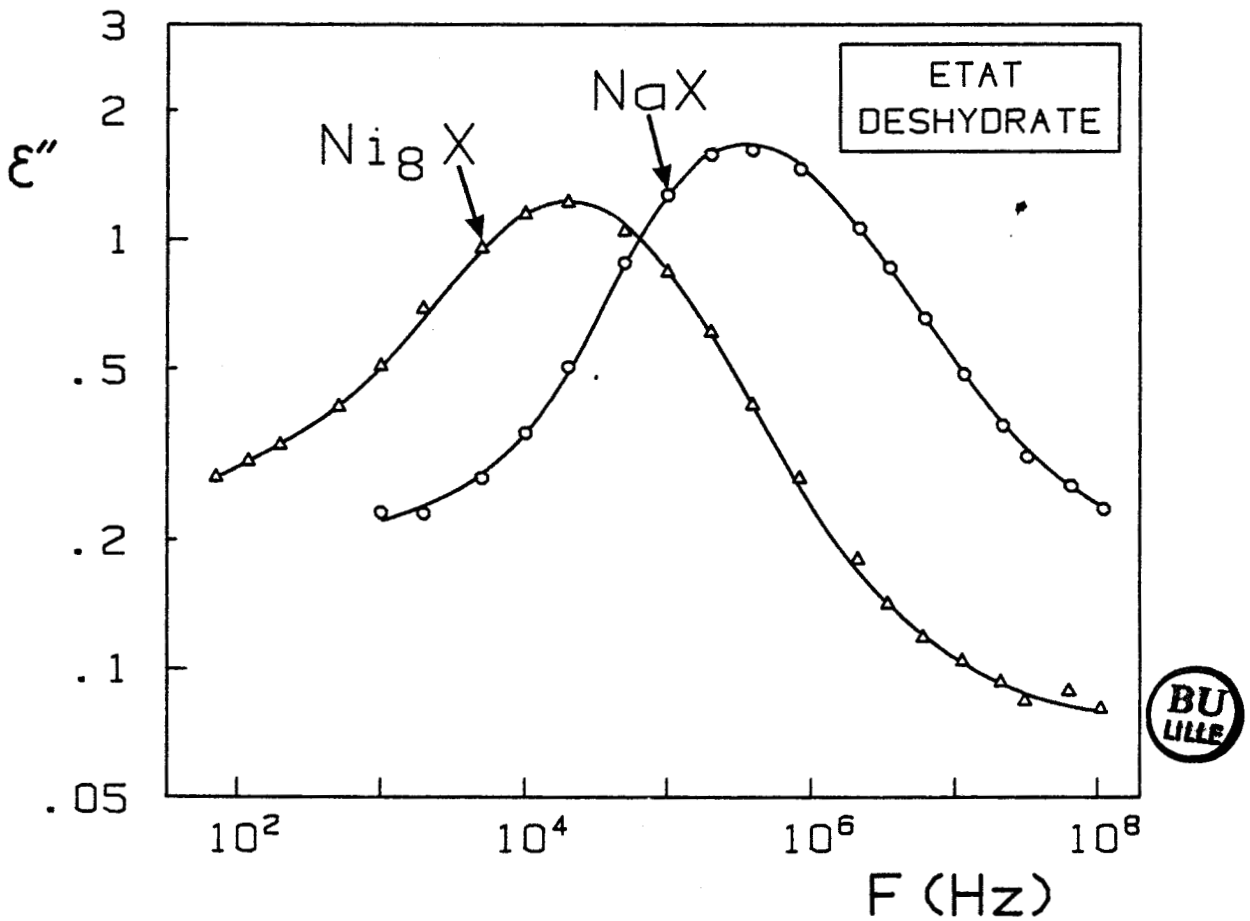


Figure 91: domaine 2 des zéolithes NaX et Ni_8X non réduites, déshydratées à 400°C. T = +25°C.

La principale constatation que l'on peut faire sur ces spectres est que le domaine 2 de la zéolithe Ni_8X est déplacé vers les basses fréquences par rapport à celui de NaX. Un effet analogue a été observé précédemment sur les zéolithes X à cations sodium lorsque le rapport Si/Al augmente (cf chapitre 5, figure 56). Rappelons qu'il a été attribué à la diminution du nombre de cations Na^+ dans les sites III'. Ceci se vérifie ici puisque d'après une étude faite par diffraction de rayons X, il y aurait des Ni_8X 14 Na^+ dans ces sites (9), contre 38, environ dans NaX.

En dehors de la fréquence critique, les autres paramètres du domaine 2 de Ni_8X sont très peu modifiés par rapport à ceux de NaX :

- la distribution α augmente de 28° à 31°. Comme cette variation est à peine supérieure à celle dûe aux erreurs de mesure, on peut considérer que les cations Ni^{2+} sont répartis de façon homogène dans l'échantillon Ni_8X.

- l'énergie d'activation E_A augmente de 0.35 à 0.4 eV.

- l'amplitude $\Delta\varepsilon'$ diminue de 5.7 à 5.2 ce qui est lié à une faible perte de cristallité ainsi que nous l'avons montré antérieurement (cf chapitre 2, figure 17).

7.2.2. - ZEOLITHE Ni_8X REDUITE TOTALEMENT PAR H_2

Nous avons effectué des mesures diélectriques préliminaires en présence et en l'absence de champ magnétique intense (10^4Gauss), à l'aide d'une cellule adaptée à ce genre de mesure (10), remplie de zéolithe Ni_8X contenant des particules métalliques de nickel. En fait, dans la gamme de fréquence exploitée 10^2 - $10^7 H_z$, la présence de ce champ magnétique ne modifie pas l'admittance présentée par la cellule de mesure. Par conséquent, nous considérons que les particules de nickel ne changent pas la perméabilité relative de l'échantillon (i-e 1). Aussi, nous calculons ici les valeurs ε' et ε'' de la permittivité de la même manière que pour une zéolithe ne contenant pas de particules métalliques.

7.2.2.1. - Résultats expérimentaux : Nous présentons figure 92 le spectre diélectrique relevé à 25°C de la zéolithe Ni_8X dont tous les cations Ni^{2+} ont été réduits sous forme métallique par un traitement sous H_2 à 450°C pendant 27 Heures.

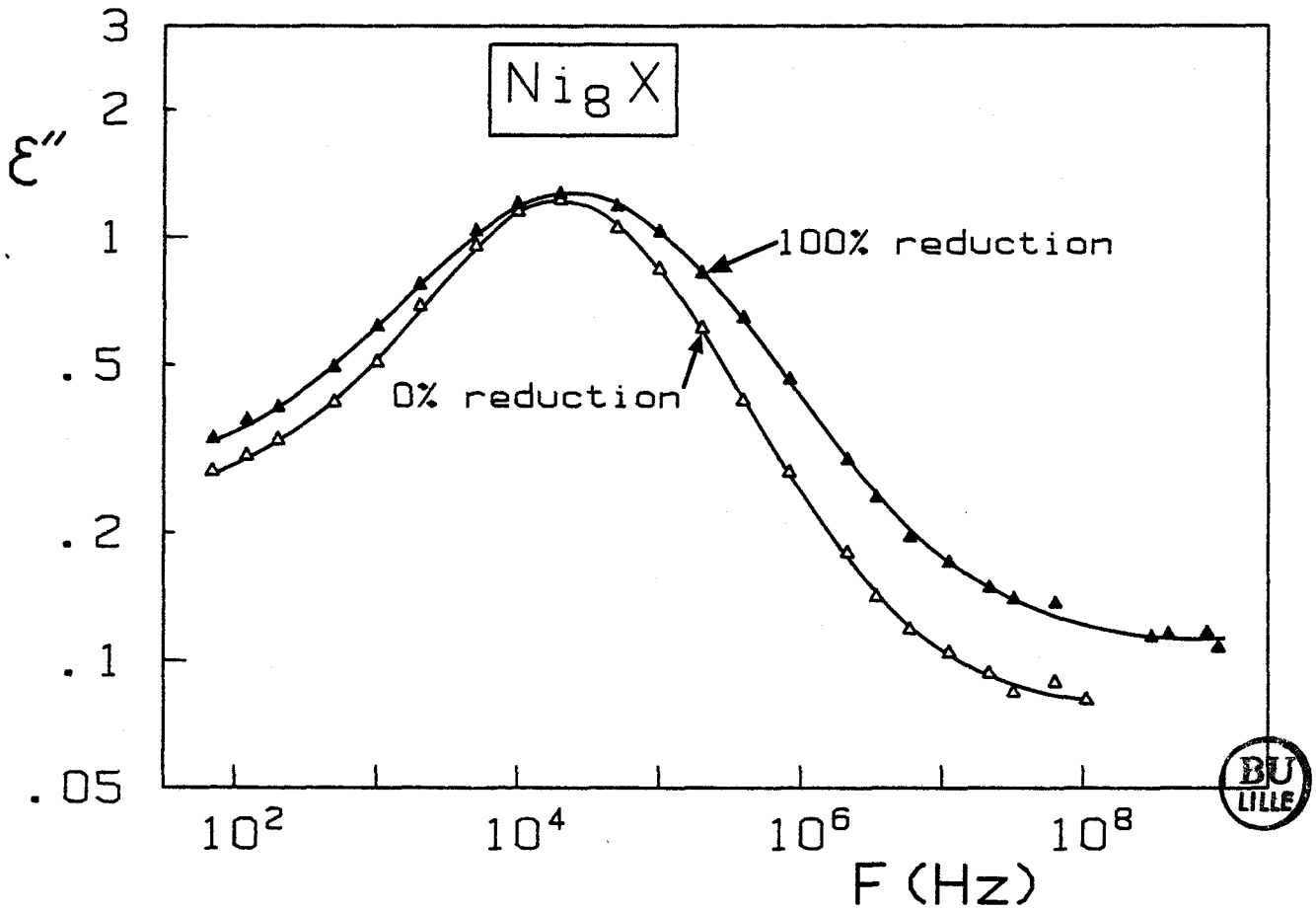


Figure 92: domaine 2 de la zéolithe Ni_8X non réduite et réduite à 100 %. T = +25°C.

On constate, d'après la figure 92, que l'allure du spectre de Ni_8X-100 H_2 est sensiblement différente de celle de la zéolithe Ni_8X de départ. Ceci n'est pas étonnant, a priori, car la composition en cations de Ni_8X-100 H_2 n'est pas la même que celle de Ni_8X à cause de la réduction des cations Ni^{2+}. Ainsi dans Ni_8X-100 H_2, il n'y a probablement plus de cations mais par contre il y a des protons. La formule chimique de cette zéolithe peut s'écrire : Ni_8X - 100 H_2 : $(Ni_{8.5})^{\circ}\ H_{17}\ Na_{69}\ (AlO_2)_{86}\ (Si\ O_2)_{106}$. Notons que la quantité de protons est peut être sensiblement inférieure à 17 car à la température de réduction de 450° il se produit un phénomène de deshydroxylation évoqué au chapitre précédent. En l'absence d'informations supplémentaires nous utiliserons donc cette formule pour raison de simplicité. Ainsi, lorsque les cations nickel sont tous réduits sous forme métallique, nous considérons qu'il y a 17 protons et 69 cations sodium pour assurer la neutralité électrique d'une maille cristalline. A partir de cette hypothèse, on voit qu'il est intéressant de réaliser une zéolithe ayant pour formle chimique $H_{17}Na69\ (AlO_2)_{86}$ $(SiO_2)_{106}$. Pour cela, il suffit d'échanger 20% des cations sodium de la zéo-

lithe NaX par des protons. Ceci a en fait déjà été effectué dans le chapitre précédent, l'échantillon correspondant étant référencé HNaX20 (cf § 6.1.1.). Cet échantillon a ici été soumis au même prétraitement et au même traitement sous hydrogène moléculaire que Ni_8X : nous le désignons alors $H_{17}X\text{-}H_2$. Signalons que pour cet échantillon, le fait de le traiter sous hydrogène moléculaire ne change pas, comme prévu, son spectre diélectrique. Ce spectre est d'ailleurs en première analyse très voisin de celui de $Ni_8X\text{-}100H_2$. Cependant, si l'on veut faire une analyse plus fine, on s'aperçoit qu'il y a quelques différences dans les paramètres caractéristiques du domaine 2 ainsi qu'avec ceux de la zéolithe Ni_8X de départ (cf. tableau 14).

Echantillons	Prétraitement	Réduction	F_c(kHz)	E_A(eV)	α(degrés)	Δε'
Ni_8X	400°C	non réduite	20 ± 5	0.4 ± 0.04	31 ± 2	5.2 ± 0.5
$Ni_8X\text{-}100H_2$	400°C	450°C(27h)	20 ± 5	0.47 ± 0.04	41 ± 2	5.5 ± 0.5
$H_{17}X\text{-}H_2$	400°C	450°C(27h)	17 ± 5	0.47 ± 0.04	33 ± 2	5.3 ± 0.5

Tableau 14 : Valeurs des paramètres caractéristiques du domaine 2 des échantillons Ni_8X, Ni_8X - $100H_2$ et $H_{17}X\text{-}H_2$. T=+25°C.

7.2.2.2. - Discussion : Nous allons discuter les valeurs données dans le tableau 14, et pour la clarté de cette discussion, nous rappelons la composition chimique des 3 échantillons : $Ni_8X = Ni^{2+}_{8.5}\ Na_{69}X$, $Ni_8X\text{-}100H_2 = (Ni_{8.5})^{\circ}\ H_{17}Na_{69}X$ et $H_{17}X\text{-}H_2 = H_{17}Na_{69}X$. Pour les 2 derniers échantillons, la seule différence est la présence de particules métalliques de nickel dans $Ni_8X\text{-}100H_2$. Nous allons envisager successivement les valeurs des 4 paramètres caractéristiques :

a) *la fréquence critique* F_c est analogue pour les 3 zéolithes. Tout d'abord, ceci n'est pas étonnant pour les zéolithes Ni_8X et $H_{17}X\text{-}H_2$ car nous avons vu au chapitre précédent (§ 6.1.1.) que la présence de protons dans une zéolithe X a un effet analogue sur le spectre diélectrique à celui de cations divalents (comme Ni^{2+} par exemple). Pour la zéolithe $Ni_8X\text{-}100H_2$ ceci montre

que lors de la réduction les cations Ni^{2+} sont remplacés par des protons qui se lient au réseau pour former des hydroxyles.

b) *l'énergie d'activation* E_A est la même pour Ni_8X-$100H_2$ et $H_{17}X$-H_2 et elle est supérieure à celle de Ni_8X Ce qui montre que l'augmentation de l'énergie d'activation est caractéristique de la présence de protons dans l'échantillon contenant des particules métalliques de nickel.

c) *l'amplitude* $\Delta\varepsilon'$ est compte tenu des erreurs de mesures constante en première approximation. Ceci montre que la méthode de réduction par hydrogène moléculaire est non destructive. Ce résultat est en accord avec des études par diffraction de rayons X [11] et adsorption de gaz [12].

d) *la distribution* α est la plus grande pour la zéolithe réduite : ceci est " visualisé " figure 93 sur le diagramme $\varepsilon'' = f(\log F)$ en superposant les domaines 2 de $H_{17}X$-H_2 et Ni_8X-$100H_2$.

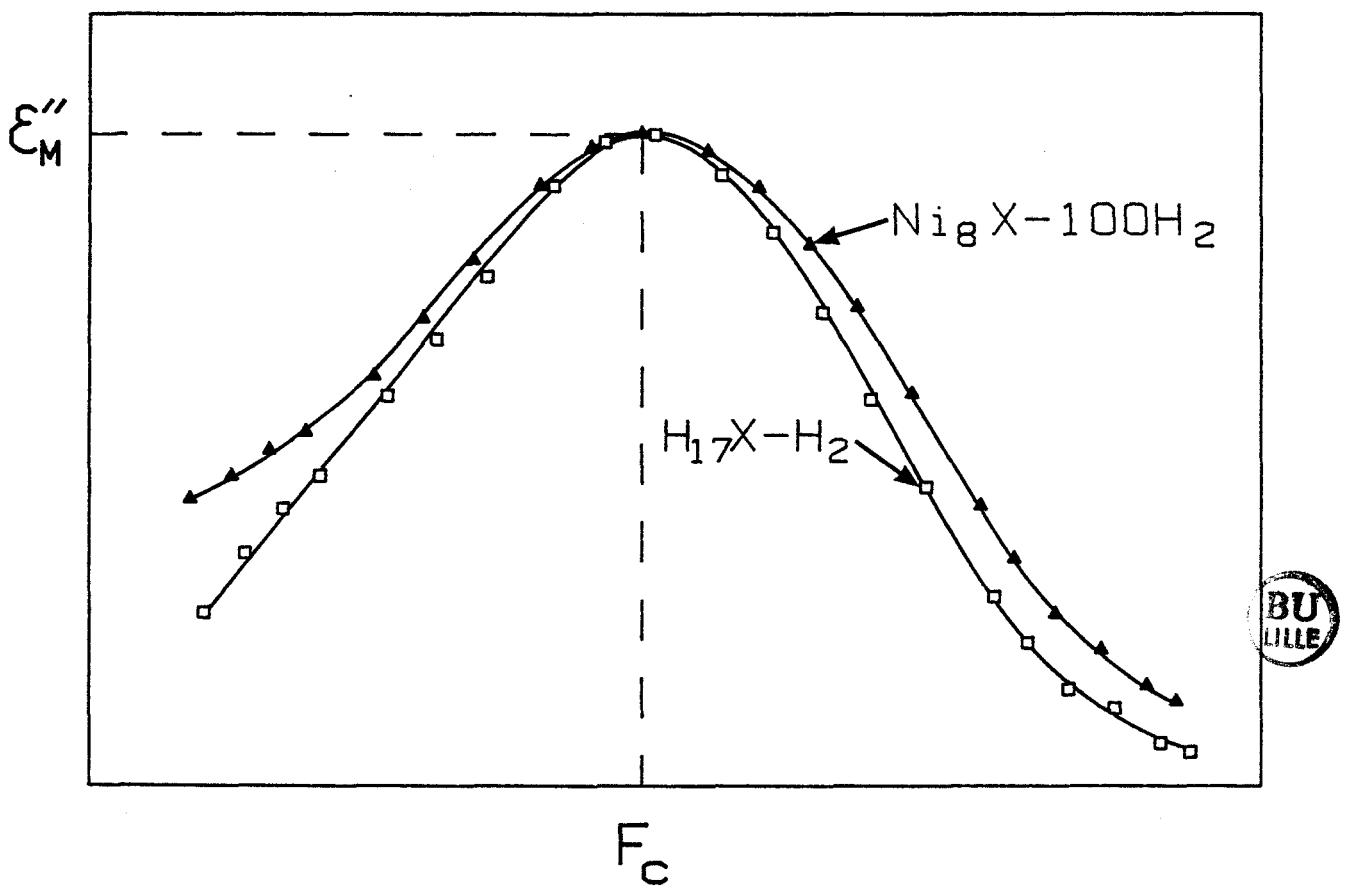


Figure 93: comparaison des domaines 2 des zéolithes Ni_8X-100 H_2 et $H_{17}X$-H_2. T = +25°C.

BU LILLE

On constate que la distribution est à la fois plus grande en basse fréquence et en haute fréquence mais qu'au total l'effet n'est pas considérable. Il traduit une hétérogénéité dans l'échantillon contenant des particules de nickel que l'on peut attribuer à 3 causes :

- première cause : la présence de cations Ni^+, mise en évidence par R.P.E. [13].

- deuxième cause : l'existence d'intéractions électrostatiques entre les particules de nickel et le réseau cristallin puisque ceci a souvent été évoqué dans la littérature [14]. On peut imaginer par exemple que les particules métalliques bien que neutres électriquement soient polarisées sous l'influence des champs internes régnant dans les grandes cavités. Il faut ajouter aussi la présence de petits agrégats de nickel chargés électriquement tels que Ni_3^{2+} , Ni_4^{2+} , [1]

- troisième cause : une répartition des protons et des cations Na^+ plus hétérogène dans Ni_8X-100H_2 que dans $H_{17}X$-H_2. Cet effet est lié à la réduction car pour former des particules métalliques, les cations nickel doivent migrer des sites I et I' ou ils se trouvent [9] vers les sites II et III' dans les grandes cavités puis d'une grande cavité à une autre pour s'agréger. Ce processus entraîne, pour des raisons électrostatiques un réarrangement de tous les autres ions et en particulier celui des cations Na^+ qui sont majoritaires dans nos échantillons.

Parmi les 3 hypothèses proposées, il est probable que la première ait un effet minoritaire. Quant aux 2 autres, il n'est pas possible de distinguer leurs contributions respectives, en ce qui concerne l'hétérogéneité observée. On peut cependant estimer, en se basant sur une étude antérieure [15], que 20% au maximum de l'échantillon est affecté par cette hétérogéneité.

7.2.3. - ZEOLITHES Ni_8X PARTIELLEMENT REDUITE PAR H_2 -

7.2.3.1. - Résultats expérimentaux : la zéolithe Ni_8X de départ a été partiellement réduite à différents taux. La composition chimique en cations Na^+ et Ni^{2+}, en protons et en particules métalliques est la suivante pour les 3 taux de réduction réalisés :

$$Ni_8X - 25\ H_2 = (\ Ni_2)^\circ\ Ni^{2+}_{6.5}\ H_4\ Na_{69}X$$

$$Ni_8X - 42\ H_2 = (\ Ni_{3.5})^\circ\ Ni^{2+}_{5}\ H_7\ Na_{69}X$$

$$Ni_8X - 73\ H_2 = (\ Ni_6)^\circ\ \ Ni^{2+}_{2.5}\ H_{12}\ Na_{69}X$$

Signalons, comme pour l'échantillon réduit à 100%, que le nombre de protons est sans doute surestimé dans ces formules bien que le phénomène de deshydroxylation soit ici moins important puisque les températures de réduction sont inférieures ou égales à 400°C.

Les spectres diélectriques de ces échantillons relevés à 25°C présentent chacun un domaine 2 dont les caractéristiques sont en fait très proches de celles de Ni_8X-$100H_2$ représenté figure 92. Aussi, nous avons résumé les valeurs des paramètres caractérisant ces spectres dans le tableau 15, plutôt que d'en donner une représentation. Nous y avons aussi rappelé les valeurs correspondantes de la zéolithe de départ et celles de l'échantillon totalement réduit. Nous donnons aussi les résultats concernant un échantillon non réduit, désigné $Ni_5H_{11}X$ dont la composition en cations est proche de celle de Ni_8X-$42H_2$.

Echantillons	Prétraitement	Réduction	F_c (kHz)	E_A (eV)	α (degrés)	$\Delta\varepsilon'$
Ni_8X	400°C	—	20	0.4	31	5.2
Ni_8X-$25H_2$		250°C-70h-	10	0.47	40	5.4
Ni_8X-$42H_2$		320°C-17h-	10	0.48	41	5.5
Ni_8X-$73H_2$		400°C-8h-	8	0.48	40	5.4
Ni_8X-$100H_2$		450°C-27h	20	0.47	41	5.5
$Ni_5H_{11}X$		—	10	0.46	33	5.5

Tableau 15

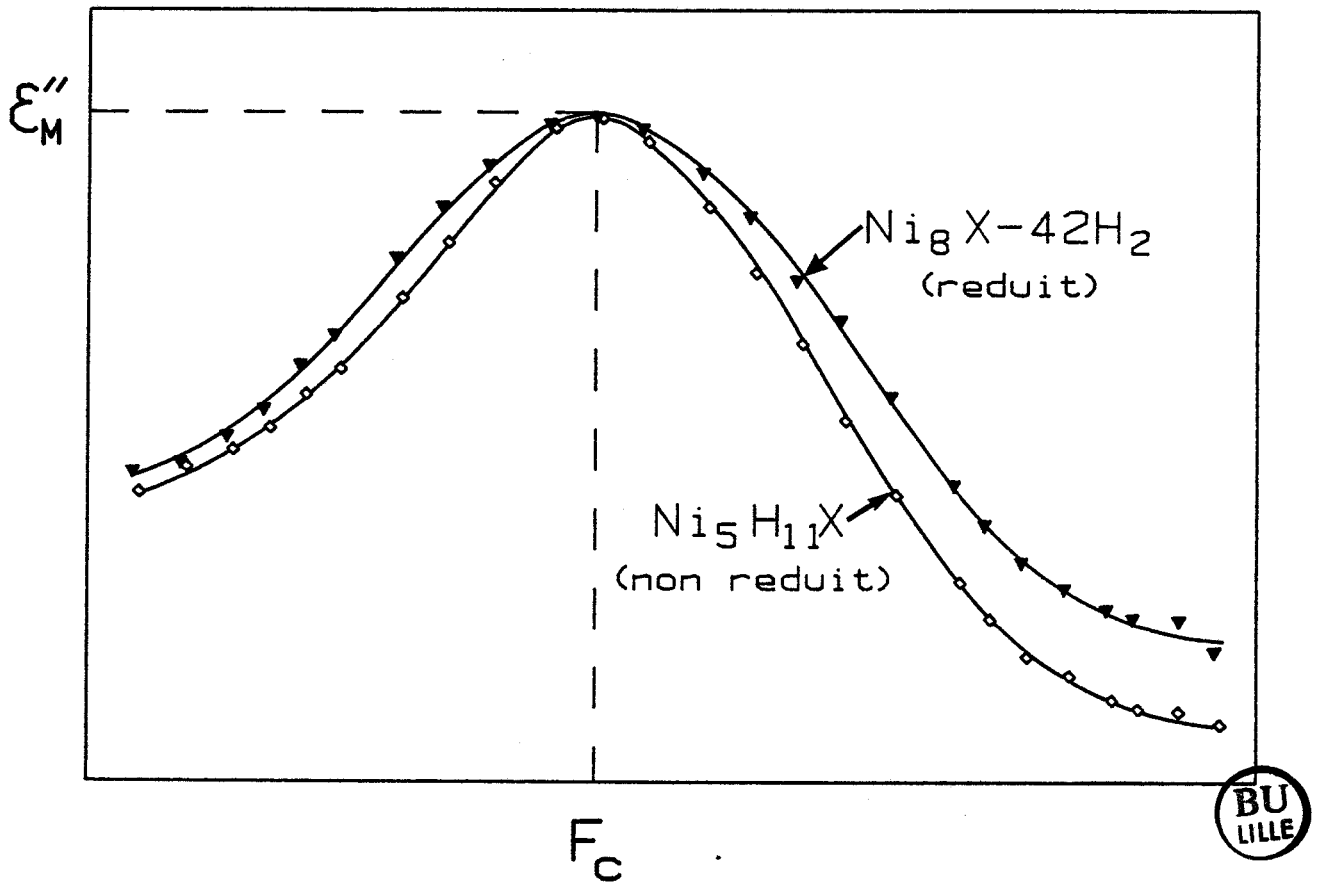
7.2.3.2.- Discussion : on constate, d'après le tableau 15 que les valeurs des paramètres caractéristiques du domaine 2 sont les mêmes, aux erreurs de mesure près, pour tous les échantillons réduits. Quelques remarques peuvent être faites en ce qui concerne ces valeurs :

a) pour F_c, les variations observées ne sont pas significatives car elles sont dans la limite de reproductibilité de nos mesures diélectriques (cf chapitre 2, § 2.2.4). En première approximation, la fréquence critique peut être considérée comme constante en fonction du taux de réduction.

b) pour E_A, l'augmentation assez importante de l'énergie d'activation pour tous les échantillons réduits par rapport à celle de la zéolithe de départ est donc liée au processus de réduction, quel que soit ce taux de réduction.

c) *pour* $\Delta\varepsilon'$, la valeur constante de ce paramètre indique que la structure cristalline des échantillons étudiés n'est pas affectée par le processus de réduction par hydrogène moléculaire.

d) pour α , l'augmentation sensible de la distribution des échantillons réduits est comme pour l'énergie d'activation indépendante, en première approximation, du taux de réduction. Pour déterminer l'influence du traitement réducteur, nous avons préparé, à partir de la zéolithe NaX, une zéolithe dont la composition en cations $Ni_5\ H_{11}\ Na_{65}$ est voisine de celle de l'échantillon Ni_8X réduit à 42%, nous le référençons $Ni_5\ H_{11}X$ (cf tableau 15). Le spectre diélectrique de cet échantillon deshydraté à 400°C mais non réduit, présente un domaine 2 dont la distribution est de 33° environ. Nous avons superposé, figure 94, ce domaine avec celui de Ni_8X - 42 H_2 dont la distribution est de 41° environ.



BU LILLE

Figure 94: comparaison des domaines 2 des zéolithes Ni_8X-42 H_2 et $Ni_5H_{11}X$. T = +25°C.

On voit que l'échantillon réduit à 42% présente une distribution plus importante à la fois en basse et en haute fréquence que celle de l'échantillon non réduit. Ceci est donc lié au processus de réduction et peut s'interpréter, comme dans le cas de l'échantillon réduit à 100% par l'existence d'hétérogéneités dans l'échantillon contenant des particules de nickel. Notons que la méthode diélectrique permet de détecter ces hétérogéneités, mais qu'à partir de cela il n'est pas possible de déterminer le taux de réduction.

7.2.4. - INFLUENCE DES CONDITIONS DE PRETRAITEMENT ET DE REDUCTION

Lors de la préparation des échantillons, les paramètres intéressants que l'on peut faire varier sont les températures de prétraitement et de réduction. Comme le nombre d'échantillons concernant cette étude est limité (cf tableau 3), les conclusions que l'on peut en tirer sont à prendre avec les précautions d'usage.

a) température de prétraitement : pour l'échantillon réduit à 100%, 2 températures de prétraitement ont été utilisées : 400°C et 500°C. La seule

différence observée sur les spectres diélectriques est la diminution de la distribution du domaine 2 de l'échantillon réduit à 500°C qui passe de 41° à 39°. Il faut noter que cette faible variation est à la limite des erreurs de mesure mais que néanmoins elle ne s'observe pas sur la zéolithe Ni_8X non réduite, calcinée à 400°C et 500°C sous vide.

On peut donc préconiser un prétraitement à 500°C plutôt qu'à 400°C car l'échantillon est sensiblement plus homogène après réduction.

b) *température de réduction* : pour l'échantillon réduit à 100% et prétraité à 500°C, 2 températures de réduction ont été utilisées : 450°C et 500°C. Dans ce cas, aucune différence n'est observée sur les spectres. Ainsi ce paramètre n'est pas sensible pour la relaxation diélectrique. Il a cependant un effet connu [9] sur la taille des particules métalliques : elles sont d'autant plus grandes que la température de réduction est élevée. D'après nos résultats, cet effet est sans conséquence sur l'homogéneité des échantillons réduits.

c) *températures de prétraitement et de réduction* : nous avons fait varier simultanément ces paramètres pour les échantillons partiellement réduits (cf tableau 13). Les spectres diélectriques obtenus sont néanmoins tout à fait comparables, et aux erreurs de mesures près, ils ne présentent pas de différences notables.

Au total, lorsqu'on fait varier les températures de préparation des échantillons réduits, il n'y a pas de modification des spectres diélectriques si ce n'est pour les échantillons réduits à 100%. Il faut remarquer alors que ces variations sont faibles probablement parce que les écarts de températures qui sont à leur origine ne sont pas très grands.

7.3 - ETUDE DIELECTRIQUE DE LA ZEOLITHE Ni_8X REDUITE PAR HYDROGENE ATOMIQUE

Nous traitons dans ce paragraphe uniquement le cas des échantillons totalement réduits en vue d'une comparaison entre les 2 méthodes de réduction.

7.3.1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous donnons, figure 95, le spectre diélectrique relevé à +25°C d'un échantillon réduit à 100% par hydrogène atomique (Ni_8X - 100 H) ainsi que celui réduit complétement par hydrogène moléculaire (Ni_8X-100H_2) pour comparaison.

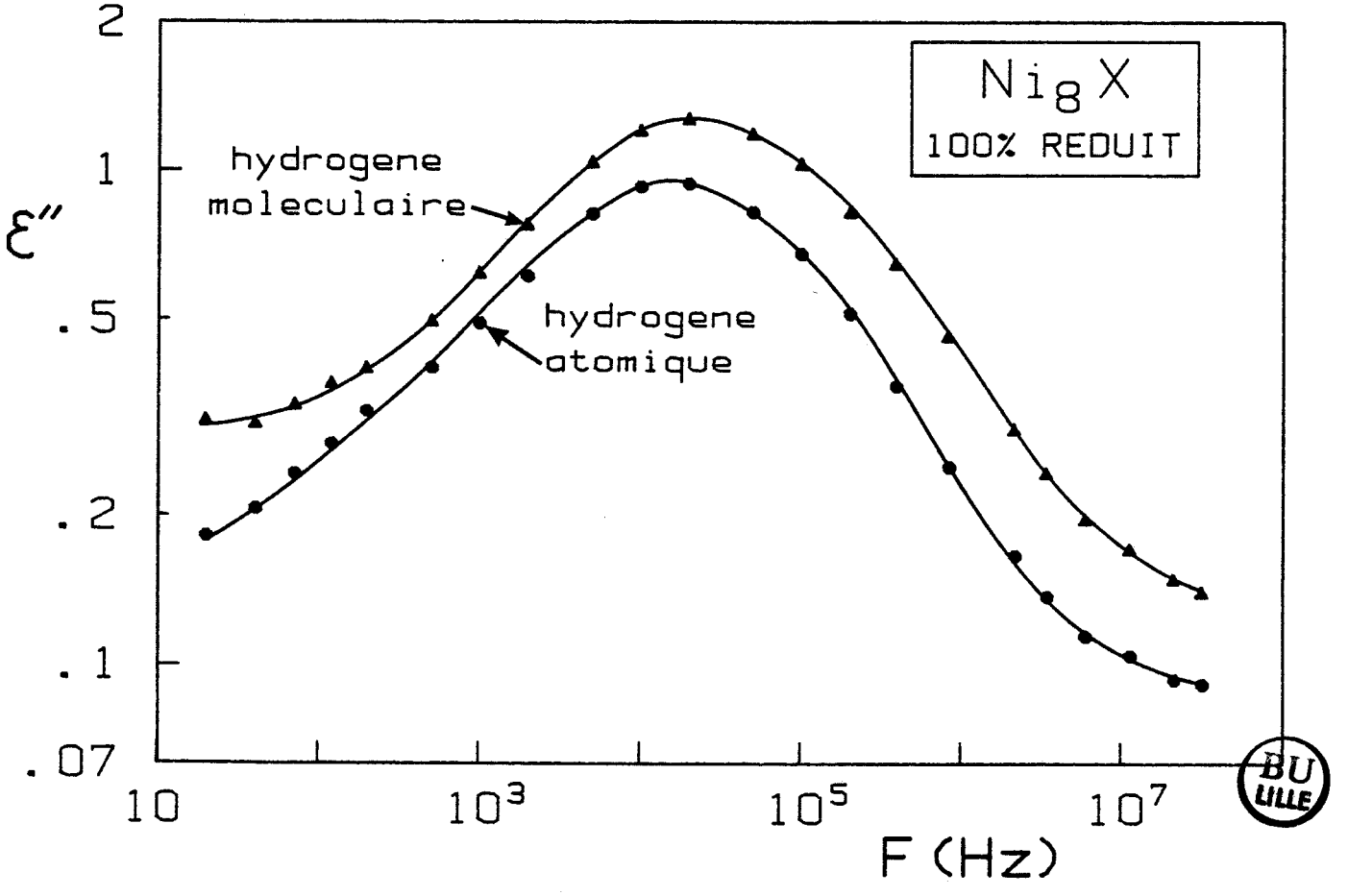


Figure 95: domaine 2 des zéolithes Ni_8X réduites à 100 % par H_2 et H. T = +25°C.

On constate que les spectres diélectriques présentent un domaine 2 dont les caractéristiques sont analogues en fréquence critique et en distribution mais par contre elles différent en amplitude. Leurs valeurs sont consignées dans le tableau 16.

Echantillons	Prétraitement	Réduction	F_c (kHz)	E_A (eV)	α (degrés)	$\Delta\varepsilon'$
Ni_8X-100H	400°C	H:0°C-6h	16	0.45	40	4
Ni_8X-100H_2	400°C	H_2:450°C-27h	20	0.47	41	5.5

Tableau 16 : Valeurs des paramètres caractéristiques du domaine 2 des zéolithes Ni_8X réduites à 100% par H et H_2 - T= +25°C.

7.3.2. - INTERPRETATIONS

Parmi les valeurs données dans le tableau 16, on peut considérer que celles de F_c, E_A et α sont analogues aux erreurs de mesures prés. Ceci montre que l'homogéneité des échantillons est voisine avec les 2 méthodes de réduction. Par contre, on constate sur $\Delta\varepsilon'$ un écart qui est nettement supérieur aux erreurs sur la détermination de ce paramètre. D'après les résultats obtenus dans ce travail et présentés au chapitre 2 (§ 2.3.1), on peut dire que la diminution d'amplitude du domaine 2 de l'échantillon réduit par hydrogène atomique est lié à une destruction de la structure. Cette destruction est sans doute partielle car d'une part la distribution du domaine 2 n'est pas affectée,et d'autre part elle n'a pas été détectée par diffraction de rayons X si ce n'est dans le cas d'échantillons contenant au départ plus de cations nickel [6] par maille cristalline à savoir 31 (contre 8 seulement dans notre étude). D'après la diminution d'amplitude, la perte de cristallinité peut être évaluée à 25% environ.

L'origine de la diminution de cristallinité peut être liée à différentes causes :

i) la composition chimique de la zéolithe de départ NaX

ii) la présence de protons

iii) la méthode de réduction.

Il est facile de vérifier l'influence des 2 premiers points :

Tout d'abord pour le premier point, un échantillon de zéolithe NaX a été prétraité puis traité sans hydrogène atomique dans les mêmes conditions que Ni_8X. Le spectre diélectrique de cet échantillon ne présente aucune différence avec celui de la zéolithe NaX non soumise à un traitement réducteur. Ainsi, la première hypothèse peut être écartée.

Pour le second point, nous avons soumis la zéolithe HNaX20 contenant 20% de protons, à un traitement sous hydrogène atomique. Nous avons aussi constaté que ce traitement ne modifie pas le spectre diélectrique de cette zéolithe. On peut donc ainsi écarter la deuxième hypothèse.

Par conséquent, il faut admettre que c'est la réaction de réduction en présence d'hydrogène atomique qui est la cause de la perte de cristallinité. Ceci est un désavantage de cette méthode de réduction. Cependant, il faut rappeler qu'elle a un avantage incontestable par rapport à l'autre méthode qui est de donner naissance à des particules de petites dimensions réparties de façon homogène dans les grains, ce qui est essentiel pour l'utilisation en catalyse.

- C O N C L U S I O N -

Nous avons étudié une vingtaine d'échantillons de zéolithes X contenant des particules de nickel réalisées par 2 méthodes différentes à l'aide d'hydrogène moléculaire ou d'hydrogène atomique.

Les mesures diélectriques effectuées sur ces échantillons ont permis d'obtenir les informations suivantes :

1) - la cristallinité de la zéolithe Ni_8X de départ est bonne et la répartition des cations nickel est homogène dans tout l'échantillon.

2) - le réseau cristallin de la zéolithe Ni_8X n'est pas affectée par la formation de particules de nickel par hydrogène moléculaire alors qu'il est partiellement détruit dans le cas de l'hydrogène atomique.

3) - les particules de nickel formées à l'intérieur des grains de zéolithe interagissent probablement avec le support : d'une part par l'existence de petits agrégats chargés électriquement et d'autre part par la présence de particules qui bien que neutres électriquement peuvent être polarisées sous l'effet du champ interne.

En ce qui concerne le taux de réduction des cations nickel, la taille et la répartition des particules métalliques, il ne semble pas possible d'obtenir des informations à partir de la relaxation diélectrique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons présenté une étude effectuée sur des zéolithes, matériaux de synthèse utilisés dans de nombreux domaines de la physico-chimie. Le but de cette étude a été d'apporter des informations nouvelles sur ces matériaux en exploitant la technique de mesure diélectrique développée au Laboratoire. Pour cela, nous avons tout d'abord mis au point une méthode de préparation des échantillons qui permette l'observation du domaine d'absorption dipolaire (domaine 2) qui contient une grande partie de ces informations. Dès lors, nous avons fait une étude systématique par le relevé de plus de 1 millier de spectres diélectriques dont les plus caractéristiques sont donnés dans ce mémoire. A notre connaissance, ils sont pour la plupart originaux. Les informations que l'on peut déduire de ces spectres sont en fait liées essentiellement aux cations, qui nous ont servi finalement de "sondes" dans les zéolithes étudiées. Pour interpréter le domaine 2 qui a pour origine ces cations, nous avons utilisé le modèle théorique mis au point récemment par P. TABOURIER. Ce modèle repose sur l'existence de mouvements coopératifs de cations dans un volume microscopique de la zéolithe. Nous avons vérifié expérimentalement (cf. chapitre 3) la validité de ce modèle sur de nombreuses zéolithes. De plus, nous avons déterminé (cf. chapitre 5) la limite maximale d'influence d'un cation vis-à-vis de ses voisins : pour les zéolithes de type faujasite, elle est de 10 Å environ. Cette valeur doit être considérée comme un ordre de grandeur : elle est cependant intéressante car elle fixe l'échelle microscopique auquelle on aura accès de façon générale sur les zéolithes. Ainsi, de par la nature des processus observés, la relaxation diélectrique se distingue des méthodes d'investigation telles que l'infrarouge lointain, la RMN et la RPE dont l'échelle d'observation se situe au niveau atomique.

Nous avons montré que les informations obtenues se rapportent principalement, d'une part à la cristallinité et d'autre part à l'homogénéité du réseau. En ce qui concerne la cristallinité, l'information obtenue peut être semi-quantitative alors que dans le cas de l'homogénéité elle est qualitative. Bien que ces informations puissent être apportées par d'autres méthodes de caractérisation (microscopie électronique, diffraction de rayons X, RMN haute résolution...) il nous semble que l'intérêt essentiel de la relaxation diélectrique se trouve dans la grande sensibilité de cette méthode pour détecter de

faibles modifications de cristallinité ou d'homogénéité. Ainsi, nous ayons présenté dans ce mémoire quelques exemples d'applications possibles, citons entre autres :

- le choix parmi différents lots de zéolithes synthétiques commerciales de celui le plus cristallin et le mieux homogène (cf. chapitre 5),
- la détermination des conditions de préparation des zéolithes utilisées en catalyse qui entrainent une destruction de structure ou la création d'hétérogénéités (cf. chapitres 6 et 7).

En plus des informations de caractère général, des informations de caractère plus spécifique ont été obtenues. Nous en donnerons 2 exemples particulièrement significatifs :

1) sur la nature de l'eau adsorbée, nous avons montré (cf.chapitre 4)que l'on peut classer les molécules d'eau adsorbées en 3 catégories suivant les intéractions qu'elles présentent vis-à-vis des cations, de la structure et entre elles. Un ordre de grandeur de ces différentes catégories a pu être donné ainsi que l'évolution de celles-ci en fonction de la concentration et de la température.

2) sur des zéolithes contenant des protons, nous avons pu mettre en évidence (cf. chapitre 6) pour la première fois, à notre connaissance, la mobilité des protons à température ambiante dans les zéolithes de type faujasite. De même, nous avons montré sans ambiguité sur ces zéolithes, que les sites de LEWIS sont des cations mobiles, probablement des aluminium en position extra-réseau.

Au terme de ce travail, nous pensons avoir dégagé les informations que peut apporter la relaxation diélectrique dans l'étude des zéolithes lorsqu'elle est utilisée dans une large gamme de fréquences. Cette étude n'est cependant pas exhaustive mais pour la poursuivre, il nous paraît nécessaire d'augmenter d'une part la gamme de fréquence explorée et d'autre part la gamme de température de mesure. En effet, l'augmentation de la gamme de fréquence permettrait d'étudier des domaines d'absorption dipolaire ayant reçu peu d'attentions jusqu'à présent à savoir les domaines très basses fréquences (en-deçà de 1 Hz) et très hautes fréquences (au-delà de 1 GHz). Du point de vue de l'augmentation de la température de mesure, il s'agirait de s'approcher des conditions d'utilisation des zéolithes en catalyse (au moins 200°C).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

[1] R.M. BARRER, Proc. Roy. Soc. London A 167, p. 393 (1938)

[2] R.M. BARRER, Discussions Faraday Soc., V 40, p. 206 (1944)

[3] R.M. BARRER, IBBITSON D.A., Trans. Faraday Soc., V 40, p. 195, (1944)

[4] R.M. BARRER, J. Chem. Soc., p. 2158 (1948)

[5] R.M. MILTON, US Patent 2, 822, 243 et 2, 882, 244 (1959)

[6] E.M. FLANIGEN, Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites ; Naples, édité par L.V.C. REES (Heyden, Londres), p. 760 (1980).

[7] D.W. BRECK, "Zeolites Molecular Sieves", John Wiley and Sons, New York (1973)

[8] P. GALLEZOT, "Les zéolithes et leurs applications industrielles", INSA Lyon (1974)

[9] R.M. BARRER, "Zéolites and clay minerals", Academic Press, Londres (1978)

[10] D. BARTHOMEUF, La Recherche, V. 114, p. 909 (1980)

[11] J.V. SMITH, Zeolites, V. 4, P. 309 (1984)

[12] D.W. BRECK, J. Chem. Educ., V. 41, p. 678 (1964)

[13] W.O. HAAG, R.M. LAGO et P.B. WEISZ, Nature, V 309, p. 589 (1984)

[14] D.R. MELVILLE et P.R. STALEY, High Technology, V 3, n° 7, p. 63 (1983)

[15] D.W. BRECK et R. W. GROSE, Advan. Chem. Ser., V 121, p. 319 (1973)

[16] D.H. OLSON, G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON et W.M. MEIER, J. Phys. Chem., V 85, p. 2238 (1981)

[17] T.B. REED et D.W. BRECK, J. Amer. Chem. Soc., V 78, p. 5972 (1956)

[18] V. GRAMLICH et W.M. MEIER, Z. Kristallogr., V 133, p. 134 (1971)

[19] J.M. ADAMS, D.A. HASELDEN et A.W. HEWAT, J. Solid State Chem., V 44, p. 245 (1982)

[20] J.J. PLUTH et J.V. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., V 102, p.4704 (1980)

[21] W.J. MORTIER, "Compilation of extra framework sites in zeolites", Butterworth Scientific Limited, Guildford (1982)

[22] J.V. SMITH, Advan. Chem. Ser., V 101, p. 171 (1971)

[23] T. HSEU, Ph. D. Thesis, Washington (1972)

[24] W.J. MORTIER, E. VAN DEN BOSSCHE et J.B. UYTTERHOEVEN, Zeolites, V 4, p. 41 (1984)

[25] W.M. MEIER, Z. Kristallogr., V 115, p. 439 (1961)

[26] F. RAATZ, E. FREUND et C. MARCILLY, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, V 79, p. 2299 (1983)

[27] J.L. SCHLENKER, J.J. PLUTH et J.V. SMITH, Mater. Res. Bull, V 14, p. 751 (1979)

[28] G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON, D.H. OLSON et W.M. MEIER, Nature, V 272, p. 437 (1978)

[29] D.H. OLSON, G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON et W.M. MEIER, J. Phys.Chem., V 85, p. 2238 (1981)

[30] R. FREYMANN et M. SOUTIF, "La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie", Dunod, Paris (1960)

[31] R. KRONIG, J. Opt. Soc.Am., V 12, p. 547 (1926)

[32] H.A. KRAMERS, Att. Congr. dei Fisia Como, p. 545 (1927)

[33] C.J.F. BOTTCHER et P. BORDEWIJK, "Theory of electric polarization", Volume II, Elsevier, Amsterdam (1978)

[34] H. PELLAT, Ann. Chim. Phys., V 18, p. 150 (1899)

[35] P. DEBYE, "Polar molecules chem. catalog.", Dover, New York (1929)

[36] A.K. JONSCHER, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectrics Press, London (1983)

[37] E. VON SCHWEIDLER, Ann. Physik, V 24, p 711 (1907)

[38] G. RAVALITERA, Thèse 3ème cycle, Lille (1975)

[39] J.L. SALEFRAN, Thèse d'Etat, Bordeaux (1978)

[40] K.S. COLE et R.H. COLE, J. Chem. Phys., V 9, p. 341 (1941)

[41] Y.M. FEDOROV, B.A. GLAZUN, I.V. ZHILENKOV et M.M. DUBININ, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim, n 11, p. 1930 (1964); n°3, p. 393 (1966) ; n° 7, p. 1129 (1966)

[42] A. LEBRUN, Rev. Gén. Elec., V 74, p. 948 (1965)

[43] B.A. GLAZUN, M.M. DUBININ et J.V. ZHILENKOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. KHIM, N°9, P. 1668 (1966) ; N°5, p. 982 (1967)

[44] J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON et A. LEBRUN, Rev. Gén. Elec., V 76, p. 719 (1967)

[45] A. CHAPOTON, B. VANDORPE et J.M. WACRENIER, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, série B, V 266, p. 1317 (1968) ; Série C, V 268, p. 1729 (1969).

[46] B. MORRIS, J. Phys. Chem. Solids, V 30, p. 73 (1969) ; V 30, p. 89 (1969) ; V 30, p. 103 (1969)

[47] A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Série C, V 270, p. 873 (1970)

[48] U. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL et W. SCHIRMER
a) Mber. Deut. Akad. Wiss, V 12, p. 819 (1970) ; V 12, p. 828 (1970) b) Z. Phys. Chemic, Leipzig, V 246, p. 91 (1971) ; V. 247, p.65 (1971)

[49] R.A. SCHOONHEYDT et J.B. UYTTHERHOEVEN, Adv. Chem. Ser, V 101, p. 456 (1970)

[50] V.M. KOPYLOVA, V.M. FEDOROV, M.M. DUBININ et I.V. ZHILENKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim, n° 5, p. 977 (1970)

[51] U. LOHSE, K.H. SICHHART, A. GROSSMANN, H. STACH et W. SCHIRMER, Mber. Deut. Akad. Wiss., V 13, p. 122 (1971)

[52] U. LOHSE, H. STACH et W. SCHIRMER, Mber Deut. Akad. Wiss., V 13, p. 769 (1971)

[53] W. MATRON, G. EBERT et F.H. MULLER, Kolloid-Z, V. 248, p. 986 (1971)

[54] M.M. DUBININ, I.V. ZHILENKOV, F.L. LAPINSKII et V.M. FEDOROV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim, n° 2, p. 431 (1971)

[55] A. CHAPOTON, B. VANDORPE et M. CHOQUET, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Série C, V 272, p. 1261 (1971)

[56] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, B. VANDORPE, M. CHOQUET et A. LEBRUN, J. Chim. Phys., n° 7-8, p. 1191 ,(1972)

[57] U. LOHSE, H. STACH et W. SCHIRMER, Z. Phys. Chimie, Leipzig, V 254, p. 59 (1973)

[58] T.N. KHAR'YANOVA, V.M. FEDOROV, M.M. DUBININ et I.V. ZHILENKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim, V 7, p. 1458 (1973)

[59] F.J. JANSEN et R. A. SCHOONHEYDT
a) Adv. Chem. Ser., V. 121, p. 96 (1973)
b) J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, V 69, p. 1338 (1973)

[60] P. TABOURIER et C. DRUON, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Série C, V 276, p. 1425 (1973)

[61] B.A. GLAZUN et I.V. ZHILENKOV, Kolloidny, Zhurnal, V 36, p. 143 (1974)

[62] D. FREUDE, U. LOHSE, H. PFEIFER, W. SCHIRMER, H. SCHMIEDEL et H. STACH, Z. Phys. Chemic, Leipzig, V 255, p. 443 (1974)

[63] R. A. SCHOONHEYDT et W.J. DE WILDE, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 70, p. 2132 (1974)

[64] G. JONES et M. DAVIES, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 71, p. 1791 (1975)

[65] G. JONES, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 71, p. 2085 (1975)

[66] V.M. FEDOROV, T.N. KHAR'YANOVA, I.Y. ZHILENKOV et M.M. DUBININ, IZV. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim, n° 2, p. 269 (1975)

[67] A. CHAPOTON, G. RAVALITERA, M. CHOQUET, B. VANDORPE et L. GENGEMBRE, Rev. Phys. App. V 10, p. 153 (1975)

[68] R.A. SCHOONHEYDT et F. VELGHE, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 72, p. 172 (1976)

[69] R.A. SCHOONHEYDT, W. DE WILDE et F. VELGHE, J. Phys. Chem., V 80, p. 511 (1976)

[70] P. TABOURIER et J.M. WACRENIER, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Série B, V 284, p. 107 (1977)

[71] G. RAVALITERA, J.C. CARRU et A. CHAPOTON, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, V 73, p. 843 (1977)

[72] M.F. RAKITYANSKAYA, Y.M. FEDOROV, M.M. DUBININ et I.V. ZHILENKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Khim, n° 11, p. 2439 (1977)

[73] T.N. KHAR'YANOVA, V.M. FEDOROV et I.V. ZHILENKOV, Z. Fiz. Khim, V 52, p. 2649 (1978)

[74] A. SEDZIMIR, Bulletin Académie Polonaise des Sciences,V 26, p. 799 (1978)

[75] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Série C, V 287, p. 427 (1978)

[76] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE,
a) J. Chim. Phys., V 76, p. 959 (1979)
b) Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites, Naples, édité par L.V.C. Rees (Heyden, Londres), p. 253 (1980)

[77] R.A. SCHOONHEYDT
a) J. Physique, V 41, C 6, p. 261 (1980)
b) Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites, Naples, édité par L.V.C. Rees (Heyden, Londres), p. 242 (1980)

[78] J.C. CARRU et D. DELAFOSSE, Studies in Surf. Sci. and Catal., V 12, p. 221 (1982)

[79] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER
a) Zeolites, V 3, p. 50 (1983)
b) J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 79, p. 779 (1983)

[80] J.C. CARRU, D. DELAFOSSE et H. BRIEND, Studies in Surf. Sci. and Catal., V 18, p. 337 (1984)

[81] M.A. CHAUDHRY, A.R. HAIDAR et A.K. JONSCHER, Proceedings of the Fourth International Conference on dielectric materials,

measurements and applications, Lancaster, Edité par l'Institution of Electrical Engineers (Stevenage Printing Limited, Londres), p. 49, (1984)

[82] R.A. SCHOONHEYDT, Ph. D. Thesis, Louvain (1975)

[83] J.C. MAXWELL, "A treatise on Electricity and Magnetism", volume 1, Dover Publish, New-York (1904)

[84] K.W. WAGNER, Archiv Fur Elektrotech., n° 2, p. 371 (1914) ; n°3, p. 100 (1914)

[85] P. TABOURIER, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1984)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

[1] A. LEBRUN, "Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge", contrat DGRST, rapport 62 FR 107, Lille (1964)

[2] A. CHAPOTON, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1973)

[3] M.D. BENADDA, Thèse 3ème cycle, Lille (1983)

[4] G. RAVALITERA, Thèse 3ème cycle, Lille (1975)

[5] J.C. CARRU et D. DELAFOSSE, Studies in Surf. Sci. and Catal, V 12, p. 221 (1982)

[6] M.A. EL KHALIFA, DEA, Lille (1983)

[7] J.C. CARRU, Thèse 3ème cycle, Lille (1976)

[8] P. TABOURIER, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1984)

[9] G.T. KERR, J. Catal, V 15, p. 200 (1969)

[10] J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON et A. LEBRUN, Rev. Gén. Elec., V 76, p. 719 (1967)

[11] D.W. BRECK, "Zeolites molecular sieves", John Wiley and Sons, New York (1973)

[12] H. NAKANISH et Y. UJIHIRA, J. Phys. Chem., V 86, p. 4446 (1982)

[13] H. LOOYENGA, Physica, V 31, p. 401 (1965)

[14] M. D. BENADDA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN et A. CHAPOTON, J. Phys. D., V 15, p. 1447 (1982)

[15] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Zeolites, V 3, p. 50 (1983)

[16] A. MAES et A. CREMERS, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 71, p. 265 (1975)

[17] D. DELAFOSSE, Communication personnelle.

[18] J. F. CHARNELL, J. Crystal Growth, V 8, p. 291 (1971)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

[1] R.A. SCHOONHEYDT, W. DE WILDE et F. VELGHE, J. Phys. Chem., V 80, p. 511 (1976)

[2] R.A. SCHOONHEYDT
a) J. Physique, V 41, C 6, p. 261 (1980)
b) Proceedings of the Fifth International Conference on zeolites, Naples, édité par L.V.C. Rees (Heyden, Londres), p. 242 (p 80)

[3] P. TABOURIER, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1984)

[4] J.M. WACRENIER, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1975)

[5] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER
a) Zeolites, V 3, p. 50 (1983)
b) J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 79, p. 779 (1983)

[6] E. FREUND et C. MARCILLY, Revue de l'I.F.P., V 27, p. 247 (1972)

[7] G.H. KUHL et A.E. SCHWEITZER, J. Calal., V 38, p. 496 (1975)

[8] M. CHOQUET, Thèse 3ème cycle, Lille (1973)

[9] E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, M. TARMAK et G. ENGELHARDT, J. Am. Chem. Soc., V 103, p. 4992 (1981)

[10] S. RAMDAS, J.M. THOMAS, J. KLINOWSKI, C.A. FYFE et J.S. HARTMAN, Nature, V 292, p. 228 (1981)

[11] M.T. MELCHIOR, D.E.W. VAUGHAN et A.J. JACOBSON, J. AM. Chem. Soc., V 104, p. 4859 (1982)

[12] J. KLINOWSKI, S. RAMDAS, J. THOMAS, C.A. FYFE et J.S. HARTMAN, J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, V 78, p. 1025 (1982)

[13] K. SEFF et M.D. MELLUM, J. Phys. Chem., V 88, p. 3560 (1984)

[14] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Compt. URend. Acad. Sci. Paris, Série C, V 287, p. 427 (1978)

[15] W. LOEWENSTEIN, Am. Mineral, V 39, p. 92 (1954)

[16] G.R. MILLWARD, J.M. THOMAS, S. RAMDAS et M.T. BARLOW, Proceedings of the Sixth International Conference on Zeolites, Reno (U.S.A.), édité par D. Olson et A. Bisio (Butterworths, Guildford), p. 793 (1984)

[17] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Actes du 7ème Colloque O.H.D., 26-28 septembre 1983, Bordeaux, édité par Y. Servant (Université de Bordeaux I), p. 99 (1984)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

[1] R.M. BARRER, "Zeolite and clays minerals", Academic Press, London (1978)

[2] R.A. SCHOONHEYDT, W. DE WILDE et F. VELGHE, J. Phys. Chem., V 80, p. 511 (1976)

[3] B. MORRIS, J. Phys. Chem. Solids, V 30, p. 73 (1969)

[4] A. CHAPOTON, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1973)

[5] R.A. SCHOONHEYDT, Ph. D. Thesis, Louvain (1975)

[6] P. DUCROS, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Paris (1960)

[7] G. JONES et M. DAVIES, J. Chem. Soc. Faraday Trans I,V 71, p. 1791 (1975)

[8] U. LOHSE, H. STACH, M. HOLLNAGEL et W. SCHIRMER
a) Monatsber. Dtsch. Adad. Wiss. Berlin, V 12, p. 828 (1970)
b) Z. Phys. Chem., V 246, p. 91 (1971) ; V 247, p. 65 (1971)

[9] M. CHOQUET, Thèse 3ème cycle, Lille (1973)

[10] B. MORRIS, J. Phys. Chem. Solids, V 30, p. 103 (1969)

[11] L. BERTSCH et H.W. HABGOOD, J. Phys. Chem., V 67, p. 1621 (1963)

[12] V. GRAMLICH et W.M. MEIER, Z. Kristallogr. , V 133, p. 134 (1971)

[13] J.C. CARRU, L. GENGEMBRE, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Série C, V 287, p. 427 (1978)

[14] J.C. CARRU et A. CHAPOTON, Actes du 6ème Colloque "Optique Hertzienne et diélectriques", Toulouse, édité par H. Baudrand (E.N.S.E.E.I.H.T., Toulouse), p. 195 (1981)

[15] J. FONTAINE et B. VANDORPE, Bull. Soc. Chim., V 3, p. 872 (1970)

[16] G. RAVALITERA, Thèse 3ème cycle, Lille (1975)

[17] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Actes du 7ème Colloque "Optique Hertzienne et diélectriques", Bordeaux, édité par Y. Servant (Université de Bordeaux I), p. 99 (1984)

[18] M. MAGAT et L. REINISCH, Phys. Chem. Liq., V 7, p. 5 (1977)

[19] A. CHAPOTON, Thèse 3ème cycle, Lille (1966)

[20] C. BOURGEOIS, D.E.A., Lille (1972)

[21] P.A. EGELSTAFF, J. STRETTON DOWNES et J.W. WHITE, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, p. 306 (1968)

[22] J.D.F. RAMSAY, H.J. LAUTER et J. TOMPKINSON, J. Physique, V 9, C 7, p. 73 (1984)

[23] J.C. CARRU, M. BEE, P. TABOURIER et C. POINSIGNON, Communication au Workshop "Diffusive Molecular Motion", Grenoble (1985)

[24] "Neutron beam facilities at the high flux reactor available for users", I.L.L., Grenoble (1977)

[25] M. BEE et J.P. AMOUREUX, Mol. Physics, V 1, p. 287 (1980)

[26] S.W. LOVESEY "Theory of neutron scattering from condensed matter", International series of monographs on physics n° 72, Clarendon Press, Oxford (1984)

[27] a) A.J. DIANOUX, R.E. GHOSH, H. HERVET et R.E. LECHNER, I.L.L. internal report 75 D16T (1975)

[28] G. ALLEN et J.S. HIGGINGS, Rep. Prog. Phys. V 36, p. 1073 (1973)

[29] M.P. FONTANA, G. MAISANO, P. MIGLIARDO, M.C. BELLISSENT-FUNEL et A.J. DIANOUX, J. Physique, V 9, C 7, p. 151 (1984)

[30] I.I. GUREVITCH et L.V. TARASOV, "Low energy neutron physics", North Holland Publishing Company, Amsterdam (1968)

[31] P.H. KASAI et P.M. JONES, J. Mol. Catal., V 27, p. 81 (1984)

[32] H.E. STANLEY, R.L. BLUMBERG, A. GEIGER, P. MAUSBACH et T. TEXEIRA, J. Physique, V 9, C 7, p. 3 (1984)

[33] W. OEMME, D. MICHEL, H. PFEIFER et S.P. ZHDANOV, Zeolites, V 4, p. 120 (1984)

[34] H. PFEIFER, Physics Letters, C 26, p. 293 (1976)

[35] J. TEXEIRA, M.C. BELLISSENT-FUNEL, S.H. CHEN et A.J. DIANOUX, J. Physique V 9, C 7, p. 65 (1984)

[36] W.D. BASLER et H. LECHERT, Ber. Bunsen Ges., V 76, p. 1234 (1972)

[37] H.A. RESING et J.S. MURDAY, Adv. Chem. Ser., V 121, p. 414 (1973)

[38] J.H. SHEN, A.C. ZETTLEMOYER et K. KLIER, J. Phys. Chem., V 84, p. 1453 (1980)

[39] M.C. BELLISSENT-FUNEL, communication personnelle.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5

[1] W.O. HAAG, R.M. LAGO et P.B. WEISZ, Nature, V 309, p. 589 (1984)

[2] J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON et A. LEBRUN, Rev. Gén. Elec., V 76, p. 719 (1967)

[3] J.L. GUTH, P. COLLIN et R. WEY, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., V 93, p. 59 (1970)

[4] T. HSEU, Ph. D. Thesis, Washington (1972)

[5] W.J. MORTIER, H.J. BOSMANS et J.B. UYTTERHOEVEN, J. Phys. Chem., V 76, p. 650 (1972)

[6] W.J. MORTIER, E. VAN DEN BOSSCHE et J.B. UYTTERHOEVEN, Zeolites, V 4, p. 41 (1984)

[7] E. DEMPSEY, J. Phys. Chem., V 76, p. 3660 (1969)

[8] J.L. GUTH, P. CAULLET et R. WEY, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., V 99, p. 21 (1976)

[9] H.K. BEYER et I. BELENYKAYA, Studies in Surf., Sci and Catal, V 5, p. 203 (1980)

[10] H.K. BEYER - Communication personnelle

[11] D. DELAFOSSE - Communication personnelle

[12] C.A. FYFE, J.N. THOMAS, J. KLINOWSKI et G.C. GOBBI, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., V 22, p. 259 (1983)

[13] J.M. WACRENIER, Thèse 3ème cycle, Lille (1968)

[14] L. KUBELKOVA, V. SEIDL, J. NOVAKOVA, S. BEDNAROVA et P. JIRU, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, V 80, p. 1367 (1984)

[15] P. TABOURIER, Thèse Doctorat-ès-Sciences Physiques, Lille (1984)

[16] L.B. SAND, "Molecular Sieve", Society of Chemical Industry, London, p. 71 (1968)

[17] F. RAATZ, E. FREUND et C. MARCILLY, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 79, p.2299 (1983)

[18] V.J. FRILETTE et M.K. RUBIN, J. Catal., V 4, p. 310 (1965)

[19] Y. NISHIMURA et H. TAKAHASHI, Kolloid Z.u.Z. POLYMER, V 245, P. 415 (1971)

[20] R.M. BARRER, "Zeolite and clay minerals", Academic Press, Londres, p. 69 (1978)

[21] W.M. MEIER, Z. KRIST, V 115, p. 439 (1961)

BU LILLE

[22] J.V. SANDERS, Zeolites, V 5, p. 81 (1985)

[23] F. RAATZ, C. MARCILLY et E. FREUND, Zeolites, V 5, p. 329 (1985)

[24] E.L. WU, S.L. LAWTON, D.H. OLSON, A.C. ROHRMAN et G.T. KOKOTAILO, J. Phys. Chem., V 83, p. 2777 (1979)

[25] G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON et D.H. OLSON, Nature, V 272, p. 437 (1978)

[26] D.H. OLSON, G.T. KOKOTAILO, S.L. LAWTON et W.M. MEIER, J. Phys. Chem., V 85, p. 2238 (1981)

[27] E.G. DEROUANNE et J.G. FRIPIAT, Zeolites, V 5, p. 162 (1985)

[28] J.M. THOMAS et G.R. MILLWARD, J. Chem. Soc. Chem. Comm., p. 1380 (1982)

[29] R. VON BALLMOOS, R. GUBSER et W.M. MEIER, Proceedings of the Sixth International Conference on zeolites, Reno (U.S.A.), édité par D. Olson et A. Bisio (Butterworths, Guildford), p. 803 (1984)

[30] A. AUROUX, H. DEXPERT, C. LECLERCQ et J. VEDRINE, Applied Catal, V 6, p. 95 (1983)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 6

[1] U. LOHSE, H. STACH et W. SCHIRMER, Z. Phys. Chemie, Leipzig, V 254, p. 59 (1973)

[2] R.A. SCHOONHEYDT, Proceedings of the Fifth International Conference on zeolites, Naples, édité par LVC Rees (Heyden, Londres), p. 242 (1980)

[3] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, ibid, p. 253

[4] D. BARTHOMEUF et R. BEAUMONT, J. Catal. V 30, p. 288 (1973)

[5] L. GENGEMBRE, J.C. CARRU, A. CHAPOTON et B. VANDORPE, J. Chem. Phys. V 76, p. 959 (1979)

[6] J.B. UYTTERHOEVEN, L.G. CHRISTNER et W.K. HALL, J. Phys. Chem., V 69, p. 2117 (1965)

[7] G. RAVALITERA, J. C. CARRU et A. CHAPOTON, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 73, p. 843 (1977)

[8] P. TABOURIER et J.M. WACRENIER, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Série B, V 284, p. 107 (1977)

[9] J.C. CARRU, Thèse 3ème cycle, Lille (1976)

[10] P.A. JACOBS et J.B. UYTTERHOEVEN, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 69, p. 359 (1973)

[11] D. FREUDE, W. OEHME, H. SCHMIEDEL et B. STAUDTE, J. Catal., V 32, p. 137 (1974)

[12] C.V. Mc DANIEL et P.K. MAHER, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, Londres, p. 186 (1968)

[13] P. FLETCHER et R.P. TOWNSEND, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 78, p. 1741 (1982)

[14] J.B. UYTTERHOEVEN, P. JACOBS, K. MAKAY et R.A. SCHOONHEYDT, J. Phys. Chem., V 72, p. 1768 (1968)

[15] G.H. KUHL, J. Phys. Chem. Solids, V 38, p. 1259 (1977)

[16] V.B. KAZANSKY, Studies in Surf. Sci and Catal, V 18, p.61 (1984)

[17] D.W. BRECK et E.M. FLANIGEN, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, Londres, p. 47 (1968)

[18] C.L. ANGELL et P.C. SCHAFFER, J. Phys. Chem., V 69, p. 3463 (1965)

[19] I.E. MAXWELL, W.A. VAN ERP, G.R. HAYS, T. COUPERUS, R. HUIS et A.D.H. CLAGUE, J. Chem. Soc. Chem. Commun, p. 523 (1982)

[20] G. ENGELHARDT, V. LOHSE, M. MAGI et E. LIPPMAA, Studies in Surf. Sci and Catal, V 18, p. 23 (1984)

[21] RA. CORMA, A.L. AGUDO et V. FORNES, J. Chem. Soc.Chem. Commun, p. 942 (1983)

[22] A.P. BOLTON et A. LANEWALA, J. Catal. V 18, p. 154 (1970)

[23] G.T. KERR, J. Catal, V 15, p. 200 (1969)

[24] H. BEYER, J. PAPP et D. KALLO, Acta Chim. Acad. Scient. Hung, V 84, p. 7 (1975)

[25] B. WICHTERLOVA, J. NOVAKOVA, L. KUBELKOVA et P. JIRU, Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites, Naples, édité par L.V.C. Rees (Heyden, Londres), p. 373 (1980)

[26] P.A. JACOBS et J.B. UYTTERHOEVEN, J. Chem. Soc. Faraday Trans J, V 69, p. 373 (1973)

[27] L. KUBELKOVA, V. SEIDL, J. NOVAKOVA, S. BEDNAROVA et P. JIRU, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 80, p. 1367 (1984)

[28] V. BOSACEK, D. FREUDE, T. FROHLICH, H. PFEIFER et H. SCHMIEDEL, J. Colloid Interface Sci, V 85, p. 502 (1982)

[29] D. DELAFOSSE, communication personnelle

[30] D. FREUDE, H. PFEIFFER, W. PLOSS et B. STAUDTE, J. Mol. Catal, V 12, p. 1 (1981)

[31] J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON et A. LEBRUN, Rev. Gen. Elect., V 76, p. 719 (1967)

[32] J. KLINOWSKI, J.M. THOMAS, C.A. FYFE et G.C. GOBBI, Nature, V 296, p. 533 (1982)

[33] P.A. JACOBS et H.K. BEYER, J. Phys. Chem., V 83, p. 1174 (1979)

[34] J.W. WARD et R.C. HANSFORD, J. Catal, V 13, p. 154 (1969)

[35] J.W. WARD, J. Catal, V 26, p. 470 (1972)

[36] D. BARTHOMEUF, Proceedings of the Fourth International Conference on molecular sieves, Chicago, édité par J.R. Katzer (American Chemical Society, Washington), p. 453 (1977)

[37] H. PFEIFER, D. FREUDE et M. HUNGER, Zeolites, V 5, p. 275 (1985)

[38] L.V.C. REES, Nature, V 309, p. 583 (1984)

[39] C. HAMON, Communication personnelle

[40] F. RAATZ, E. FREUND et C. MARCILLY, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 79, p. 2299 (1983)

[41] G.H. KUHL, Proceedings of the Fourth International Conference on molecular sieves, Chicago, édité par J.R. Katzer (American Chemical Society, Washington), p. 96 (1977)

[42] W.J. MORTIER, J.J. PLUTH et J.V. SMITH, Mater. Res. Bull., V 10, p. 1319 (1975)

[43] J.L. SCHLENKER, J.J. PLUTH et J.V. SMITH, Mater. Res. Bull, V 14, p. 1979 (1979)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 7

[1] J.B. UYTTERHOEVEN, Acta. Phys. et Chem. Szeged Hungary, V 24, p. 53 (1978)

[2] J.C. CARRU et D. DELAFOSSE, Studies in Surf. Sci and Catal., V 12, p. 221 (1982)

[3] J.C. CARRU, D. DELAFOSSE et M. BRIEND, Studies in Surf. Sci and Catal., V 18, p. 337 (1984)

[4] L. RIECKERT, Ber. Bunsenges Phys. Chem., V 73, p. 331 (1969)

[5] M. BRIEND-FAURE, J. JEANJEAN, M. KERMAREC et D. DELAFOSSE, J. Chem. Soc. Faraday 1, V 74, p. 1538 (1978)

[6] D. DELAFOSSE, communication personnelle

[7] M.F. GUILLEUX, D. DELAFOSSE, G. A. MARTIN et J.A. DALMON, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, V 75, p. 165 (1979)

[8] M. CHE, M. RICHARD et D. OLIVIER, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, V 76, p. 1526 (1980)

[9] M. BRIEND, M.F. GUILLEUX, J. JEANJEAN, D. DELAFOSSE, G. DJEGA-MARIADASSOU et M. BUREAU-TARDY, Acta. Phys et Chem. Szeged Hungary, V 24, p. 99 (1978)

[10] C. DRUON et J.M. WACRENIER, J. Phys. E. Sci. Instrum, V 16, p. 151 (1983)

[11] D. DELAFOSSE, Studies in Surf. Sci and Catal, V 5, p. 235 (1980)

[12] D. EXNER, N.I.JAEGER, R. NOWAK, G. SCHULZ-EKLOFF et P. RYDER, Proceedings of the Sixth International conference on zeolites, Reno (U.S.A.), édité par D. OLSON et A. BISIO (Butterworths, Guildford), p. 387 (1984)

[13] M. KERMAREC, D. OLIVIER, M. RICHARD, M. CHE et F. BOZON-VERDURAS, J. Phys. Chem., V 86, p. 2818 (1982)

[14] P. GALLEZOT, Surf. Sci, V 106, p. 459 (1981)

[15] P. TABOURIER, J.C. CARRU et J.M. WACRENIER, Comptes rendus du 7ème Colloque O.H.D., Bordeaux, 26-28 septembre 1983, p. 99.